Ueber den Einfluß von Fremdstoffen auf Elektrolyteisen und seine magnetischen Eigenschaften.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

GENEHMIGT

VON DER PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT

ZU BERLIN.

ACAD
LANDBAU
BIBL.

Von

Adolf Holtz

aus Stralsund.

Tag der Promotion: 12. August 1911.

345

Referenten:

Prof. Dr. **E. Fischer.**

Prof. Dr. **W. Nernst.**

Emil Ebering, Berlin NW. 7, Mittelstr. 39.

Meiner Braut

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535712_0214

A. Einleitung.

Darstellung des Elektrolyteisens.

Die zahlreichen Methoden zur Darstellung reinen Eisens auf elektrolytischem Wege, die bisher veröffentlicht worden sind[1], weisen alle gewisse Mängel auf, die sie für die Verwendung im praktischen Betriebe als ungeeignet erscheinen lassen. Franz Fischer[2] ist es im Jahre 1908 gelungen, ein Verfahren zu finden, das duktiles, wasserstoffarmes Elektrolyteisen abzuscheiden gestattet, so daß nunmehr der Herstellung großer Bleche und starker Platten im Großbetriebe keine Schwierigkeiten mehr entgegenstehen.

Verschiedene Analysen, die mit diesem Eisen in der physikalisch-technischen Reichsanstalt vorgenommen wurden, ergaben, daß das Metall einen außerordentlich hohen Reinheitsgrad besaß, wie aus folgendem Befunde hervorgeht:

C	0,024 %
Si	0,004 „
Mn	0,008 „
P	0,008 „
S	0,001 „
	0,045 %

1. Aus neuerer Zeit seien erwähnt: Skrabal (Zeitschr. f. Elektrochemie 1904 S. 79); Burges u. Hambüchen (Elektro-chem.-Met. Ind. 2 S. 183, 1904); Maximowitsch (Zeitschr. f. Elektrochemie 1905 S. 52 ff.); A. Müller (Ueber die Darstellung des Elektrolyteisens, dessen Zusammensetzung und thermische Eigenschaften; Dissertation. 1909, Verlag Knapp, Halle a. S.).

2. Vgl. DRP. 212994.

Der Eisengehalt betrug also:

100,000
0,045
99,955%

Hiermit stimmen auch die Analysen überein, die von anderer Seite, wie von uns selbst gemacht worden sind. Wir z. B. haben auf titrimetrischem Wege einen Durchschnittsgehalt von 99,95% Fe ermittelt.

Außerdem haben Marckwald und Foizik[3] bei Atomgewichtsbestimmungen des Te gewissermaßen auf indirektem Wege die Reinheit des Fischerschen Eisens bewiesen. Sie stellten z. B. eine Thiosulfatlösung mit mehrmals gereinigtem Kaliumbijodat ein und fanden bei zwei Titrationen folgende Titer: 0,09828 n und 0,09835 n.

Hierauf verglichen sie diese Lösung mit einer $KMnO_4$-Lösung, die mit Natrium-Oxalat nach Störensen und mit Fischerschem Elektrolyteisen eingestellt worden war. Danach ergaben sich für die Thiosulfatlösung folgende Titer:

Mit Na-Oxalat Handelspräparat	0,09844 n
mit Na-Oxalat anderes Handelspräparat	0,09850 n
mit Elektrolyteisen	0,09829 n

Die mit Elektrolyteisen eingestellte $KMnO_4$-Lösung ergab also für Thiosulfat Titerwerte, die mit den durch reinstes K-Bijodat erhaltenen innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler noch sehr gut übereinstimmten. Dabei bedienten Marckwald und Foizik sich einer Methode, nach der die Titration bis auf 0,01 ccm genau war.

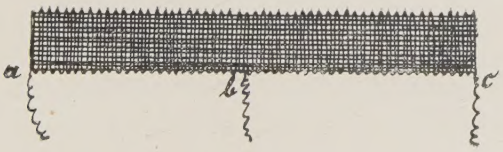
Die Verunreinigungen sind also in so geringem Prozentsatz vorhanden, daß das Eisen zur Titerstellung von $KMnO_4$-Lösungen ohne weiteres benutzt werden kann.

---

3. Berichte d. d. chem. Ges. 43, II S. 1710 (1910).

Die Faktoren, von denen die Reinheit und die damit im Zusammenhang stehenden Eigenschaften des Elektrolyteisens abhängig waren, bestanden in der chemischen Natur des gelösten Eisensalzes, in der Art und Menge des zugesetzten Leitsalzes, sowie in der Reinheit des ganzen Bades, ferner in der Höhe der bei der Abscheidung herrschenden Temperatur und in der Größe der verwendeten Stromdichte. Es hatte sich nach einer langen Reihe von Versuchen eine Lösung von 450 g $FeCl_2$ mit 500 g entwässertem $CaCl_2$ in 750 g Wasser unter geringem Salzsäurezusatz als geeignetster Elektrolyt erwiesen; außerdem mußte die Oxydation der Ferrosalzlösung bezw. die Ausscheidung basischer Ferrisalze nach Möglichkeit vermieden, die Temperatur gleichmäßig auf etwa 105—110° erhalten und die Stromdichte konstant und möglichst hoch gewählt werden.

Der Elektrolyt befand sich in einem innen säurefest emaillierten gußeisernen Gefäß und wurde durch ein elektrisches Widerstandsband, das unter Isolierung durch Asbestpappe um das Gefäß herumgewickelt war, auf die angegebene Temperatur erhitzt. Das Ganze war in eine Holzkiste hineingestellt und der Raum zwischen dem Gefäß und der Kiste auf dem Boden sowohl, wie an den Seiten, mit einer starken Schicht Asbest ausgefüllt, um die Wärmeabgabe nach außen möglichst zu verhindern. Der Heizstrom wurde der städtischen Hauptleitung mit 110 Volt entnommen und in folgender Weise benutzt:



Zu Beginn wurde er bei b eingeführt und bei a und c abgenommen, so daß nur ein Viertel des Widerstandes zur Wirkung kam und infolgedessen eine starke Erwärmung stattfand. Nach Bedarf wurde der Strom später durch eine geeignete Umschaltevorrichtung bei b hineingeschickt und nur bei c abgenommen; schließlich konnte er noch den ganzen Widerstand zwischen a und c durchlaufen.

Die Anode bestand aus einem etwa 1 cm dicken Stück gewöhnlichen Schmiedeeisens und war durch eine Tonzelle von der übrigen Flüssigkeit getrennt, um das Bad nicht durch Anodenschlamm zu verunreinigen. Als Kathoden dienten etwa 0,1 mm starke, einseitig vernickelte Eisenbleche von ungefähr 15 cm Länge und 12 cm Breite, die unmittelbar vor dem Gebrauch durch Abbürsten mit Kalkbrei von Fett (durch Anfassen) und sonstigen Verunreinigungen befreit wurden. Der Strom wurde ebenfalls der städtischen Hauptleitung mit 110 Volt entnommen und mit Hilfe eines rotierenden Umformers auf etwa 5 Volt heruntergespannt. Die an den Polklemmen gemessene Spannung betrug durchschnittlich 4—5 Volt bei einer Stromstärke von etwa 20 Ampère.

Wie aus der umfangreichen Literatur über diesen Gegenstand hervorgeht, sind der Hauptsache nach Chlorür- und Sulfatlösungen unter Zusatz der verschiedensten Leitsalze als Elektrolyte benutzt worden. Bezüglich der einzuhaltenden günstigsten Bedingungen bei der Abscheidung, z. B. der Temperatur und der Stromdichte, hat man daher

zahlreiche Erfahrungen gewonnen, nach denen die mannigfachsten Kombinationen von niedriger oder hoher Stromdichte, sowie auch Ruhe oder Bewegung des Bades den jeweilig besten Eisenniederschlag erzeugen.

Weitere Versuche über die Abhängigkeit des Eisenniederschlages von der chemischen Natur des Elektrolyten werden gegenwärtig noch von F. Fischer und G. Kramer angestellt. So hat sich z. B. bisher ergeben, daß eine Eisenchlorürlösung bei Zusatz von Kochsalz unter gewissen Bedingungen ein Eisen zu liefern vermag, das dem hier besprochenen in mechanischer und magnetischer Hinsicht annähernd gleichwertig ist, während Ferrosulfat-Lösung mit Magnesiumsulfat ein brüchiges Material lieferte.

Das unter Innehaltung der oben erwähnten Angaben bei einer Stromdichte von durchschnittlich 13,5 Ampère pro qdcm abgeschiedene Eisen besaß eine vollkommen gleichmäßige, matt silberartig aussehende Oberfläche, die nur unmittelbar an den Rändern knospenförmige Verdickungen aufwies. Es ließ sich nach Abschneiden des Randes verhältnismäßig leicht von der Kathode loslösen, ganz besonders mühelos indessen, wenn diese vorher in einer cyankalischen Arsentrioxydlösung mit einem Hauch von Arsen elektrolytisch überzogen worden war.

Daß die physikalischen und besonders die magnetischen Eigenschaften des Elektrolyteisens wesentlich von denen des gewöhnlichen Industrieeisens verschieden sind, ist durch zahlreiche Versuche längst festgestellt.

Indessen stimmen die Resultate der veröffentlichten

Untersuchungen aus leicht einzusehenden Gründen vielfach nicht überein. Denn da bekanntlich eine ganze Reihe von Faktoren für die Reinheit des Elektrolyteisens maßgebend sind, so mußten schon allein die verschiedenen Darstellungsmethoden, die die betreffenden Forscher anwandten, und die verschiedenen dabei eingehaltenen Bedingungen notwendigerweise chemisch voneinander abweichende Eisensorten und dementsprechend mehr oder weniger differierende Eigenschaften des Eisens zur Folge haben.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden daher durch die Erwägung veranlaßt, daß das Untersuchungsmaterial nach einer neuen Methode außerordentlich leicht in einem hohen Reinheitsgrade darstellbar sei und deshalb vorzüglich dazu geeignet sein müsse, die Aenderungen der chemischen und physikalischen Eigenschaften bei systematischer Zuführung bezw. Wegnahme von einigen häufig im gewöhnlichen Eisen enthaltenen Verunreinigungen erkennen zu lassen.

Zweckmäßig mußten infolgedessen zunächst einige Versuche, insbesondere magnetische Messungen mit dem Eisen allein angestellt werden, um festzustellen, inwieweit einheitliche Bedingungen für alle späteren Untersuchungen notwendig wären und welchen Einfluß das Glühen im Vakuum bei verschiedenen Temperaturen ausüben würde.

Apparatur für die magnetischen Messungen.

Die Bestimmungen der Hysteresis-Kurven des Eisens erfolgten nach der magnetometrischen Methode. Der Uebersicht halber sei daher zunächst die gesamte Apparatur, wie sie in Fig. 1 dargestellt ist, beschrieben:

Das Magnetometer mit den bifilar aufgehängten Stahl-

magneten war auf ein mit einer etwa 1 m langen Laufschiene verbundenes Untergestell montiert und so aufgestellt, daß der in Ruhe befindliche Magnet genau in die Richtung des Ortsmeridians zu liegen kam, was mit Hilfe einer Magnetnadel bewerkstelligt wurde. Am Kopf des Magnetometers befand sich ein mit Mikrometerschraube verstellbares Gerüst mit einem festliegenden gleich großen Stahlmagneten, dessen Pole denen des beweglichen Maggeten gerade entgegengesetzt waren. Diese Vorrichtung diente dazu, die Wirkung des Erdmagnetismus auf den beweglichen Magneten praktisch aufzuheben. Die Laufschiene trug zu beiden Seiten des Magneten und rechtwinklig zu dessen Richtung zwei Spulen, deren Mittelpunkt etwa 30 cm vom Magneten entfernt war. Die Spulen hatten eine Länge von je 30 cm und waren aufs sorgfältigste mit sogen. Emailledraht der Berliner A. E. G. in drei übereinander liegenden Windungen umwickelt worden. Ihre beiden dem Magneten zugekehrten Enden waren durch einen Draht miteinander verbunden, während die äußeren Enden den Anschluß an den Hauptstromkreis einer aus fünf Akkumulatoren bestehenden Batterie B (siehe Figur 1) bildeten. Durch diese Art der Verbindung wurde erreicht, daß die inbezug auf den Magneten symmetrischen Spulenwindungen bei Stromschluß in jeder der beiden Spulen dieselbe Wirkung auf den Magneten ausüben mußten, d. h. also, daß von beiden gleichzeitig der Nordpol angezogen und der Südpol abgestoßen wurde, bezw. umgekehrt. Die Voraussetzung für eine derartig auf den Magneten wirkende, ihn also praktisch nicht im geringsten aus seiner Ruhelage treibende Kraft war für jede Spule eine ganz bestimmte, der Größe

ihrer induzierenden Wirkung entsprechende Entfernung vom Magneten. Um daher eine sich vollständig das Gleichgewicht haltende Wirkung der Spule zu erzielen, d. h. also, um den Nullpunkt auf der Skala festzustellen, mußte jedesmal eine der beiden Spulen solange verschoben werden, bis daß ein Reagieren des Magneten auf den Strom nicht mehr wahrgenommen werden konnte. Die Bestimmung des Nullpunktes bei geöffnetem und geschlossenem Strom mußte vor jeder magnetischen Messung vorgenommen werden, da mechanische Erschütterungen im chemischen Institut selbst oder in dessen Umgebung von Zeit zu Zeit eine Verschiebung des Nullpunktes bewirkten.

Die Ablenkung des Magneten und des mit ihm verbundenen Spiegels wurde auf einer mit Zentimeter- und Millimeter-Einteilung in Spiegeldruck versehenen Skala gemessen, die parallel dem in Ruhe befindlichen Magneten und in einer 240 cm betragenden Entfernung von diesem auf einem geraden Brett angebracht war. Die Ablesung der Ausschläge erfolgte durch ein unmittelbar über der Skala von einem Stativ getragenes Fernrohr.

Zur Ablesung der Stromstärke diente ein geaichtes Millivolt- und Ampèremeter mit einem inneren Widerstand von 100 Ohm. Es war, wie aus Fig. 1 ersichtlich ist, mit 3 abwechselnd einschaltbaren Widerständen von 100/9, 100 99, und 100/999 Ohm in Verbindung und zwar derart, daß die drei letzteren je eine Stromverzweigung bildeten. Mit dieser Anordnung wurde erreicht, daß in dem einen Ampèremeter sowohl hohe, als auch äußerst geringe Feldstärken durch bloße Umschaltung sehr genau abgelesen werden konnten

(nach der Einteilung war eine Ablesung zwischen 15 und 0,0001 Ampère möglich).

Die Einschaltung der jeweilig gewünschten Widerstände erfolgte in einer aus Vulkanfiber gefertigten Vorrichtung R (siehe Fig. 1) durch Umlegen des Kupferbügels a in die entsprechenden mit Quecksilber gefüllten Bohrungen (A—B, A—C, A—D).

Zur Regulierung der Stromstärke dienten die in die Hauptleitung eingeschalteten Schiebewiderstände W_1, W_2 und W_3.

Die Umkehrung des Stromes erfolgte in der Wippe K, die ähnlich wie R eingerichtet war und der Stromschluß in S durch eine Hebelvorrichtung.

Um Ungenauigkeiten in der Ablesung nach Möglichkeit zu vermeiden, waren sämtliche der Berührung unterworfenen Vorrichtungen auf einem besonderen Tische aufgestellt (siehe Fig. 1).

Aichung der Apparatur.

Da die Skala für die Ablesung auf einem geraden Brett angebracht war, — sodaß sie, genau genommen, nur in der Mitte den kleinsten Abstand vom Spiegel des Magnetometers hatte, während die Entfernung nach den Enden hin immer größer werden mußte — und da der verfügbare Raum nur eine Entfernung von 240 cm zwischen dem Magnetometer und der Mitte der Skala zuließ, so durften die zu messenden Ausschläge, also auch die Drehungen des Spiegels aus seiner Ruhelage nicht sehr beträchtlich sein; denn andernfalls wäre der Ablesefehler jedesmal zu groß geworden. Wie aus Fig. 2 ersichtlich ist, läßt sich die Größe des Ablese-

fehlers bei einem willkürlich angenommenen maximalen Ausschlage des Magnetometers sehr leicht berechnen.

Wird nämlich schätzungsweise ein Ausschlag von 25 cm (der hier experimentell als Maximum bestimmt wurde) angenommen, so ergibt sich nach Fig. 2:

$$\operatorname{tg}\varphi = \frac{AB}{AC};\ \varphi \text{ läßt sich also berechnen.}$$

Da nun eine mathematisch genaue Ablesung nur dann stattfinden könnte, wenn die Skala kreisförmig im Abstande AC um C herum angebracht wäre, so müßte, wenn CD = CA ist, der arcus AD eigentlich der abzulesende Ausschlag sein. Praktisch wird daher der bei der Ablesung auf der geradlinigen Skala entstehende Fehler = 0 werden, wenn arcus AD annähernd gleich der Strecke AB ist; d. h. die Differenz AB — arc AD muß sehr klein sein. Da sich nun verhält:

$$\frac{\text{arc AD}}{2r\pi}\ (\text{wo } r = 240\text{ cm}) = \frac{\varphi}{360^0},$$

so läßt sich arc AD berechnen. Man erkennt also, daß für die Differenz AB — arc AD experimentell ein Maximalwert feststellbar ist, der sich innerhalb der durch das Instrument bedingten Fehlergrenze bewegen muß. Da nun die Schwankungen des Instruments infolge seiner starken Empfindlichkeit 1—2 mm betrugen, so konnte der Ablesefehler etwa 1,0 mm ausmachen, d. h. nach Fig. 2 durfte die Strecke x = AB — arc AD den Wert 1 mm nicht wesentlich überschreiten. Unter Zugrundelegung dieser Zahlenwerte beträgt x 1,2 mm.

Bestimmung der magnetischen Größen in absoluten Einheiten.

Nachdem die höchstzulässige Drehung des Spiegels, bezw. ein maximaler Ausschlag festgestellt war, mußten nunmehr Berechnungen über die absoluten Werte der hauptsächlich in Betracht kommenden Größen der Induktion, Koerzitivkraft, Remanenz und maximalen Permeabilität in dem zu untersuchenden Eisen angestellt werden.

Die Koerzitivkraft, d. h. diejenige Feldstärke, die den remanenten Magnetismus gerade auf 0 bringt, ist bekanntlich unabhängig von Form und Masse des Eisens. Nach der Formel für die Feldstärke im Innern eines Solenoids

$$\mathfrak{H} = \frac{4\,\pi\,.\,n\,.\,i}{10}$$

ließ sich daher H, also in diesem Falle die Koerzitivkraft, durch Einsetzen der Zahlenwerte aus der Länge der Spule und der Drahtwindungen ohne weiteres berechnen; es ergab sich C (Coercitivkraft) = 22 i.

Zur Bestimmung der absoluten Werte für Induktion, Remanenz und Permeabilität, die von der Länge und dem Volumen des Untersuchungsstücks abhängig sind, mußten zunächst die der Formel für die magnetische Induktion

$$\mathfrak{B} = \mathfrak{H} + 4\pi i$$

entsprechenden Zahlenwerte experimentell nach der Gaußschen Methode ermittelt werden. Da die Länge des Eisenstücks durch die Einrichtung der Apparatur festgelegt war, erfolgte unter Berücksichtigung dieses Umstandes der Gaußsche Ablenkungsversuch zur Bestimmung des magnetischen Moments M (die horizontale Intensität des Erd-

magnetismus für Berlin H = 0,189 wurde als bekannt vorausgesetzt). Da nun I = M/v ist, erhielt man nach Einsetzen der Zahlenwerte $\mathfrak{B} = 22\,i + 21\,.\,e/v$, wo i die Stromstärke, e der Ausschlag in Millimetern und v das Volumen des Untersuchungsstückes bedeutet. Als Maximalgewicht, demzufolge bei einem Ausschlage von etwa 25 cm auf der Skala annähernd ein Sättigungswert zu erkennen war, ergab sich rund 1,8 g.

Hieraus konnte das Volumen v ermittelt werden, sodaß damit alle zur Berechnung nötigen Größen bekannt waren. Die Induktion ergab sich ohne weiteres aus der obigen Formel. Die Permeabilität

μ war gemäß ihrer Formel $\mu = \frac{\mathfrak{B}}{\mathfrak{H}}$

ebenfalls leicht zu berechnen. Für diese Größe ist noch zu bemerken, daß sie einen Maximalwert besitzt, der gewöhnlich schon bei sehr geringer Feldstärke erreicht wird. Für die Remanenz, zu deren Feststellung naturgemäß die Stromstärke den Wert 0 haben mußte, erhielt man als

Formelausdruck $\mathfrak{B}$ (bezw. R = Remaneuz) $= \frac{21\,.\,e}{v}$

B. Vorversuche mit ungeglühtem Eisen.

1. Einfluß von Lage und Form der Untersuchungsstücke.

Nachdem auf diesem Wege die Aichung des Magnetometers bewerkstelligt und somit die Grundlage für ein genaues Weiterarbeiten geschaffen war, wurden zunächst einige 1,8 g schwere Eisenstäbchen untersucht, die einem von den Pfannhauser-Werken in Leipzig nach der Methode von F. Fischer hergestellten Material entnommen waren. Die Stäbchen wurden anfangs auf eine eigens für die Spulen passend hergestellte Messinghülse aufgebunden, die so eingerichtet war, daß sie, ganz in der Spule befindlich, mit dem vorderen zur Aufnahme des Eisens bestimmten Ende gerade die Mitte der Spule ausfüllte. In dieser Weise wurden nun mit den ungeglühten Eisenstäbchen einige Magnetisierungskurven aufgenommen, da festgestellt werden sollte, ob Verschiedenheit der Lage des Eisens innerhalb der Spulen meßbare Aenderungen der magnetischen Eigenschaften hervorrufen würden. Die Stäbchen wurden zuerst auf die Hülse aufgebunden und gemessen, sodann der Länge nach in zwei gleiche Teile zerschnitten und nebeneinander befestigt, darauf die beiden letzteren sich gegenüberliegend am Messingröhrchen angebracht und schließlich in die innere Höhlung der Hülse hineingesteckt. Alle Messungen ergaben indessen für dieselben Stäbchen keinerlei Unterschiede, sodaß

eine sorgfältige Beibehaltung ein und derselben Lage des Eisens für die späteren Messungen sich nicht als unbedingt notwendig herausstellte.

Der Umstand jedoch, daß die Eisenstücke sich in der eben angegebenen Stabform bei einem verhältnismäßig großen Durchmesser nicht gerade leicht schneiden, und auf das Gewicht von 1,8 g bringen ließen, führte dazu, Eisenbleche von geringer Stärke herzustellen und dem von diesen abgeschnittenen 1,8 g schweren Stücke die Form eines Röllchens zu geben. Die zum Vergleich angestellten Messungen des Eisens in dieser Form ergaben, daß auch hinsichtlich der veränderten Gestalt der Untersuchungsstücke keinerlei Abweichungen der magnetischen Eigenschaften festzustellen waren.

Eine wesentliche Verringerung der Länge der Untersuchungsstücke bei sonst gleichem Gewicht (1,8 g) war, wie vergleichende Messungen ergaben, unzulässig. Ein 1,8 g schweres Stück von nur 8 cm Länge z. B. hatte nur eine halb so große Remanenz und etwas kleinere maximale Induktion. Ebenso wenig war es natürlich statthaft, Eisenstücke von 11 cm Länge — die gemäß der Aichung das Normalmaß war — aber merklich größerem Gewicht für Vergleichsmessungen zu verwenden, denn mit zunehmender Masse konnte eine annähernde Sättigung erst bei viel höherer Stromstärke als sonst erreicht werden.

2. Einfluß des Glühens im Vakuum.

Während die eben genannten Vorversuche naturgemäß mit ungeglühtem Eisen angestellt worden waren, galt es nunmehr, den Einfluß des Ausglühens im Vakuum zu ermitteln.

Um eine genaue Kontrolle darüber zu haben, daß die Messungsergebnisse nicht durch irgendwelche Einwirkungen, sei es durch magnetische Störungen im Magnetometer oder durch mechanische Beeinflussung des Eisens selbst, beeinträchtigt würden, mußten mehrere Untersuchungsstücke derselben Art unter genau denselben Bedingungen behandelt werden. Es wurden daher von einem Eisenblech drei Stücke im Gewicht von je 1,79 g abgeschnitten, mittels eines Glasstabes zylinderförmig zusammengebogen, der Sicherheit halber auch mit Stahlziffern nummeriert und nacheinander, also zunächst in ungeglühtem Zustande, gemessen. Die Hysteresis-Schleifen von allen dreien erwiesen sich als praktisch identisch, wie aus folgender, die hauptsächlichsten Punkte enthaltenen Tabelle hervorgeht (vergl. auch Fig. 4a):

Tabelle 1.

Nr.	Koerzitiv-kraft	Remanenz	Induktion bei $\mathfrak{H} = 85$	Maxim. Permeabilität ($\mathfrak{H} = 11$)
1	4,84	9312,6	24097,70	707
2	4,84	9266,95	24097,70	710
3	4,73	8856,1	23541,2	690

Die Permeabilitätskurve von Nr. 1 ist Fig. 4b gezeichnet.

Man erkennt hieraus, daß Nr. 1 und Nr. 2 fast vollständig übereinstimmen, während Nr. 3 geringe Abweichungen aufweist. Die Ursache solcher, wenn auch minimaler Unterschiede in demselben Eisen ist für Bleche von 0,1 bis 0,2 mm Stärke bei einer Herstellungsdauer von nur 30 Minuten nicht ohne weiteres erklärlich. Earle M. Terry[4],

4. Earle M. Terry: Effect of Temperature on the Properties of Electrolytic Iron (Physical Review 1910, February).

der bei seinen Untersuchungen Elektrolyteisen von Burgeß verwandte, hat ebenfalls Abweichungen in magnetischer Beziehung bei Versuchsstücken gefunden, die von ein und derselben Platte herstammten; er vermutet als Ursache die verschiedene Tiefe, aus der die Untersuchungsstücke der Platte entnommen waren und erklärt die Ungleichheiten damit, daß bei der mehrere Wochen dauernden Herstellung einer Platte die Acidität des Elektrolyten sowie die Stromstärke unvermeidlichen Schwankungen unterworfen seien und infolgedessen Ungleichheiten des Niederschlages eintreten müßten. Diese Erklärung kann indessen für das von uns hergestellte Eisen nicht in Betracht kommen, da die Abscheidungsdauer von 30 Minuten viel zu kurz war, um nennenswerte Unregelmäßigkeiten, wie die von Terry erwähnten, hervorzurufen und da außerdem das g a n z e Blech, nur in drei Teile von je 1,8 g zerlegt, zur Untersuchung kam, sodaß die möglichen Unregelmäßigkeiten doch wieder übereinstimmende magnetische Eigenschaften der drei einzelnen Objekte hätten erzeugen müssen.

Das nunmehr erforderliche Ausglühen des Eisens erfolgte in einem elektrischen Ofen von W. C. Heraeus. Das Porzellanglührohr (von der Kgl. Porzellanmanufaktur) war nur außen glasiert und ragte an beiden Enden des Ofens um je 15 cm heraus. Während von der einen Seite das Platin-Platin-Rhodium-Thermoelement mit einem Schutzrohr aus Marquardtmasse eingeführt war, mündete auf der anderen Seite das Quecksilbermanometer hinein, das durch ein mit einem Hahn verschließbares Ansatzrohr mit einer elektrisch betriebenen Oelpumpe (von Leybolds Nachf. Köln a. Rh.) in Verbindung gebracht werden konnte. (Siehe Fig. 3.)

Zum Ablesen der Temperatur diente ein Millivoltmeter (Kaiser und Schmidt), das durch Kupferdrähte mit den Enden des Thermoelements verbunden war.

Nachdem die drei Röllchen je 2 Stunden bei 920° im Vakuum ausgeglüht worden waren, nahmen die in Tabelle 1 genannten Größen folgende Werte an:

Tabelle 2.

Nr.	Koerzitiv-kraft	Remanenz	Induktion bei $\mathfrak{H} = 85{,}8$	Maxim. Permeabilität (bei $\mathfrak{H} = 4{,}4$)
1	0,6270	1460,8	23007,6	1827
2	0,5984	1278,2	23007,6	1827
3	0,440	821,7	23007,6	1817

Hieraus ging hervor, daß das Eisen in magnetischer Beziehung außerordentlich weich geworden war, da Koerzitivkraft und Remanenz sehr kleine Werte erhalten hatten (vgl. Fig. 4b). Bemerkenswert erschien auch die Tatsache, daß der immerhin erkennbare Unterschied zwischen 1 u. 2 einerseits sowie 3 andererseits sich durch das Glühen nicht ganz verloren hatte.

Um in der Einhaltung gleichartiger Bedingungen ganz sicher zu gehen, wurden daher die drei Röllchen noch einmal gleichzeitig bei 920°—930° 24 Stunden lang im Vakuum geglüht, d. h. sie wurden alle drei ineinander gesteckt, sodaß die Temperatur auf jeden Fall gleichmäßig auf sie einwirken mußte.

Die magnetische Messung gab daraufhin eine praktisch vollkommene Uebereinstimmung oben genannter Werte und zwar eigentümlicherweise derart, daß Nr. 1 wenig, Nr. 2 etwas mehr und Nr. 3 am meisten verändert waren.

Tabelle 3.

Nr.	Koerzitiv-kraft	Remanenz	Induktion bei $\mathfrak{H} = 88$	Maxim. Permeabilität ($\mathfrak{H} = 6{,}6$)
1	0,704	1460.8	23826,0	1530
2	0,726	1460,8	23826,0	1554
3	0,707	1478,2	23460,8	1554

Es war somit auch die Behauptung Earle M. Terrys bestätigt worden, daß die bei ungeglühtem Eisen zuweilen hervortretenden Unterschiede im magnetischen Verhalten ein und derselben Eisensorte nach dem Ausglühen im Vakuum verschwinden. Außerdem war aber aus diesem Resultat zu ersehen, daß das 24stündige Glühen so gut wie gar keinen bessernden Einfluß auf die magnetischen Eigenschaften des Eisens ausgeübt hatte. Die Koerzitivkraft und die maximale Permeabilität waren im Gegenteil sogar noch etwas gestiegen, bezw. gesunken, d. h. das Eisen war verschlechtert.

Anders verhielt sich dagegen die Temperaturerhöhung; denn, nachdem Eisen Nr. 1 noch einmal eine Stunde bei 1150° im Vakuum ausgeglüht worden war, hatte es eine erhebliche Verringerung der Koerzitivkraft und der Remanenz, sowie eine Erhöhung der Permeabilität aufzuweisen, wobei die Induktion für die höchstangewandte Feldstärke praktisch dieselbe geblieben war (vgl. auch Fig. 4a).

Tabelle 4.

geglüht bei	Koerzitiv-kraft	Remanenz	Induktion bei $\mathfrak{H} = 88$	Maxim. Permeabilität
921°	0,704	1460,8	23826,0	1530 ($\mathfrak{H}=6{,}6$)
1150°	0,462	913,0	23646,7	1972 ($\mathfrak{H}=4{,}4$)

Durch Wiederholung derartiger Versuche wurde einwandfrei nachgewiesen, daß die magnetische Härte des ausgeglühten Eisens vollkommen unabhängig ist von der Dauer des Ausglühens bei einer bestimmten Temperatur, daß sie aber mit steigender Temperatur abnimmt.

Während aus Fig. 4a die Veränderung der magnetischen Hysteresis mit der Temperatur, insbesondere die Verkleinerung der Koerzitivkraft und Remanenz zu erkennen ist, zeigt Fig. 4b speziell die Permeabilitätskurven für unausgeglühtes Eisen. Hierbei ist noch zu bemerken, daß das wirkliche Maximum möglicherweise bedeutend höher liegt, als es hier angegeben ist (1972 absol. Einheiten), denn bei der Aufnahme der Hysteresiskurven wurden die Abstände zwischen den einzelnen Werten der Feldstärke nicht so sehr klein gewählt, wie es sonst für den ganz besonderen Zweck der Bestimmung maximaler Permeabilität notwendig ist. Ob indessen ein so hoher Maximalwert für μ von etwa 14 600 absol. Einheiten, wie ihn Gumlich[5] bei Fischerschem Elektrolyteisen (von den Pfannhauser Werken in Leipzig technisch hergestellt) gefunden hat, für das hier vorliegende Eisenstück möglich ist, erscheint nach Lage der übrigen Kurvenpunkte immerhin zweifelhaft. Jedenfalls ersieht man aber aus dieser Zeichnung, daß die Permeabilität des Eisens durch Ausglühen im Vakuum ganz bedeutend steigt.

Hervorzuheben ist an dieser Stelle noch, daß das Eisen nach dem Glühen im Vakuum ein auffallend silberweißes Aussehen zeigte und von derartig weicher Beschaffenheit war, daß es beim Biegen an Zinn oder Blei erinnerte; auch

5. Ueber die Messung hoher Induktionen (Elektrotechnische Zeitschrift 1909 Heft 45 u. 46).

mit dem Messer ließ es sich in dünner Schicht mühelos schneiden, in stärkerer entsprechend leicht ritzen. Diese mechanische Weichheit des Eisens war indessen auch schon beim frisch niedergeschlagenen Material zu bemerken, wenn auch nicht in so hohem Grade, wie nach dem Ausglühen.

Ueber diese Eigenschaft des Eisens weichen übrigens die Resultate in der Literatur sehr voneinander ab. Das Burgeß-Elektrolyteisen ist z. B. nach Earle M. Terry[6] in frisch niedergeschlagenem Zustande so hart und brüchig, daß es mit Stahlwerkzeugen nicht bearbeitet werden kann. Nach Krämer[7] ist wiederum das aus Eisenchlorürlösung hergestellte Eisen so weich, daß es sich mit einem Messer leicht schneiden läßt. Skrabals[8] Elektrolyteisen war im ungeglühten Zustande so hart, daß es Glas ritzte und beim Versuch, es zu biegen, wie Glas zerbrach; nach dem Ausglühen dagegen war es ebenfalls weich und biegsam wie Blei. Maximowitsch[9] hat nach langen Versuchen ebenfalls ein weiches Eisen erhalten, allerdings immer erst, nachdem der Prozeß einige Zeit im Gange war, sodaß also die unterste Schicht des Niederschlages keineswegs als weich angesehen werden kann.

3. Empfindlichkeit des ausgeglühten Eisens gegen mechanische Beeinflussung.

Die als Begleiterscheinungen beim mechanischen Weichwerden des Eisens (d. h. also beim Ausglühen im Vakuum)

6. Physical Review 1910. (February).
7. Dingl. Polyt. Journ. p. 111 (1861).
8. Zeitschrift f. Elektochemie 1904 (S. 749).
9. Zeitschr. f. Elektrochemie 1905 (S. 55).

auftretenden niedrigen Werte für Koerzitivkraft und Remanenz verdienen aus dem Grunde noch besondere Beachtung, weil sie von mechanischer Beeinflußung des Eisens außerordentlich stark abhängig sind.

Nachdem wir hierauf aufmerksam geworden waren, ergab es sich als notwendig, genauere Untersuchungen über diese Erscheinung zu machen.

Ein ausgeglühtes Eisenröllchen wurde, nachdem es gemessen worden war, mit der Hand geebnet und wieder zusammengerollt. Die darauf angestellte Messung zeigte ein deutliches Zunehmen der Koerzitivkraft und Remanenz an. Dieser Versuch wurde einigemale mit immer stärkerer mechanischer Deformation wiederholt, und die Folge davon war ein fortgesetztes Steigen der beiden Werte, also praktisch eine Verschlechterung der magnetischen Eigenschaften des Eisens.

Tabelle 5.

	Koerzitiv-kraft	Remanenz	Induktion bei $\mathfrak{H} = 88$
a	0,462	913,0	21406,55
b	0,792	1552,1	21360,9
c	0,880	1597,75	21223,95
d	0,902	1643,4	21087,0
e	0,990	1917,3	20995,7

Auch bezüglich der Induktion für die höchste Feldstärke war eine entsprechende Aenderung, wenn auch nicht in so hohem Maße wie bei den anderen Größen, zu erkennen. In der Tabelle 5 sind in Reihe a die Werte für ausgeglühtes Eisen angegeben, in b, c. d und e die nach

jedesmaliger mechanischer Deformation eingetretenen Aenderungen. Betreffs der Werte in Spalte e, von denen besonders die Koerzitivkraft und Remanenz stärker von ihrem vorhergehenden abweichen, als die ersten drei untereinander, ist noch zu bemerken, daß der Unterschied offenbar deshalb so stark ist, weil das Eisenröllchen bei der letzten Deformation in entgegengesetzter Richtung wieder zusammengerollt worden war, d. h. also, die bisherige Innenseite war jetzt Außenseite geworden. Man sieht ohne weiteres ein, daß auf diese Weise eine stärkere mechanische Beeinflußung als vorher hat stattfinden müssen, als deren Folge die größere magnetische Aenderung eingetreten ist.

Da aus diesen Beobachtungen hervorging, daß schon die geringste mechanische Beeinflußung, eine Aenderung der genannten Eigenschaften im Eisen veranlaßte, so mußten die frisch ausgeglühten Versuchsstücke mit größter Vorsicht behandelt werden. Zur Erreichung dieses Zweckes wurden die Eisenröllchen von vornherein in ein dünnes Schutzröhrchen aus Marquardtmasse gebracht, das gerade die Länge des Eisens hatte und einen Durchmesser aufwies, der ihm gestattete, in ein gerade für die Magnetometerspule passendes Glasrohr bequem hineingebracht zu wurden. Da also bei dieser Handhabung das Eisen während der Messung im Schutzröhrchen verblieb, war die Möglichkeit einer nennenswerten mechanischen Beeinflußung und eine dementsprechende Veränderung der magnetischen Eigenschaften ausgeschlossen.

C. Hauptversuche mit ausgeglühtem Eisen. (Einführung von Fremdstoffen.)

1. Die Behandlung des Eisens mit Wasserstoff.

a) Versuche mit freiem Wasserstoffgas.

Nachdem durch die oben angegebenen Vorversuche das magnetische Verhalten des Eisens in reinem Zustande festgestellt worden war, erschien es nunmehr von großer Wichtigkeit zu erfahren, in welchem Grade und in welcher Weise die systematische Zufuhr von anderen Elementen zum Eisen dessen magnetische Eigenschaften beeinflußen würde.

Die erste Untersuchung dieser Art wurde mit Wasserstoff vorgenommen; denn es war wesentlich, zunächst einige Aufschlüsse über die Wirkungen gerade dieses Elementes zu erlangen, das bisher als die Ursache für die Härte und Brüchigkeit, also praktische Unbrauchbarkeit der meisten Elektrolyteisensorten angesehen worden ist. Die Versuchsanordnung war folgende (Fig. 5):

Das im Heraeusofen befindliche Porzellanglührohr enthielt in der Mitte das im Marquardtschutzröhrchen liegende Eisen; an beiden Enden ragte, durch Gummistopfen getragen, je ein dünnes Glasröhrchen hinein, die beide mit je zwei Waschflaschen in Verbindung standen. Die am Anfang des Systems befindlichen Flaschen dienten zur Reinigung des in einem Kippschen Apparat erzeugten Wasser-

stoffes und waren mit $KMnO_4$-Lösung, bezw. mit konz. H_2SO_4 beschickt. Die dritte Wasserflasche war leer, während die vierte wiederum konz. H_2SO_4 als Sperrflüssigkeit enthielt. Auf dieser Seite des Apparates war außerdem noch das Pyrometer zur Temperaturbestimmung eingeführt.

Für eine exakte Durchführung der Wasserstoffbehandlung war es natürlich notwendig, von einem Untersuchungsstück auszugehen, das durch vorhergehendes Ausglühen im Vakuum in einen Zustand hoher magnetischer „Güte" übergeführt worden war, das also mit anderen Worten die für dieses Elektrolyteisen eigentümliche Weichheit, d. h. äußerst geringe Koerzitivkraft und Remanenz bei hoher Permeabilität aufweisen mußte.

Zur Ausführung des Versuchs wurde von einem frisch dargestellten Eisenblech ein Stück von 1,8 g abgeschnitten, zum Röllchen geformt und zunächst dessen Hysteresiskurve bestimmt. Darauf wurde das Eisen in ein ausgeglühtes Marquardtschutzröhrchen gebracht, und dann bei 920° im Vakuum ausgeglüht. Nachdem hierauf nochmals die Kurve mit den völlig veränderten magnetischen Eigenschaften und die geringe Gewichtsveränderung festgestellt worden war, wurde mit der Wasserstoffbehandlung begonnen.

Zunächst wurde das Gas, das aus Zn und HCl im Kippschen Apparat erzeugt wurde, etwa eine halbe Stunde in mäßigem Strome durch das System hindurchgeschickt, um die Luft zu vertreiben, und dann der Ofen allmählich bis auf eine Temperatur von 920° gebracht, die etwa eine halbe Stunde innegehalten wurde. Nach dem Abkühlen erfolgte sofort die Messung des Eisens, und hierbei stellte sich heraus, daß praktisch nicht die geringste Veränderung

der magnetischen Eigenschaften eingetreten war. Wiederholungen dieser Versuche, auch bei höherer Temperatur, hatten dasselbe Resultat. Ebenso bestätigten spätere derartige Glühversuche, die außerhalb des Rahmens dieser Arbeit gelegentlich vorgenommen wurden, immer wieder, daß sich der Wasserstoff in dieser Art der Einwirkung völlig indifferent dem Eisen gegenüber verhielt. In Tab. 6 sind die Ergebnisse einiger derartiger Glühversuche zusammengestellt:

Tabelle 6.

	Koerzitivkraft	Remanenz	Maxim. Induktion bei $\mathfrak{H} = 99$
Nach dem Glühen im Vakuum bei 920°	0,48	1095,6	22924,0
Hierauf im H-Strom bei 920° geglüht	0,48	1004,3	23015,3
Hierauf im Vakuum bei 1100° geglüht	0,396	730,4	23197,9
Dann wieder im H-Strom bei 1100° geglüht	0,396	760,0	23106,6

Auch äußerlich war keinerlei Veränderung an dem Eisen wahrzunehmen, denn es hatte sein silberweißes Aussehen sowie die mechanische Geschmeidigkeit vollständig behalten. Infolge dieser Erscheinungen wurden gelegentlich ungeglühte Eisenstücke ohne weiteres im Wasserstoffstrom geglüht, und der Erfolg war der, daß die magnetischen Eigenschaften ebenso verändert waren, als wenn das Eisen im Vakuum geglüht worden wäre, denn ein weiteres Glühen dieses Stückes im Vakuum bei derselben Temperatur hatte keine Besserung der Eigenschaften mehr zur Folge. Tabelle 7 läßt dies erkennen:

Tabelle 7.

	Koerzitiv-kraft	Remanenz	Maxim. Induktion $\mathfrak{H} = 110$
Ungeglühtes Eisen	3,96	6573,6	22396,0
Hierauf im H-Strom bei 1000° geglüht	0,44	1232,55	22030,8
Hierauf im Vakuum bei 1000° geglüht	0,44	1241,68	21117,8

Nach diesen Erfahrungen wurde daher versucht, auf anderem Wege eine Einwirkung des Wasserstoffs zu erzielen.

b) Die kathodische Beladung des Eisens mit Wasserstoff.

Für das Ausbleiben der Wirkung des Wasserstoffs, wie sie unter den oben angegebenen Bedingungen erfolgte, ließ sich eine Erklärung darin finden, daß die elementare Form des Wasserstoffs zweifellos ungeeignet sei, bei irgend einer Temperatur eine Aenderung im Eisen hervorzurufen. Es lag daher nahe, den Einfluß von Kathodenwasserstoff durch elektrolytische Dissoziation einer Säure, wie es schon wiederholt mit mehr oder weniger reinen Elektrolyteisensorten von anderen Forschern versucht worden war, einer genaueren Prüfung zu unterziehen.

Zu diesem Zwecke wurde in ein 1 Liter-Becherglas ein Stück Bleiblech so hineingebracht, daß es die ganze Innenwandung des Gefäßes bedeckte und mit einer etwa 2 cm breiten Verlängerung zur Aufnahme einer Klemmschraube herausragte (s. Fig. 6). Hierauf wurde das Becherglas mit verdünnter H_2SO_4 gefüllt und das Bleiblech mit dem positiven Pol eines Akkumulators verbunden. An den

negativen Pol war das zu untersuchende Eisenröllchen, das vorher im Vakuum ausgeglüht worden war, in der Weise angeschlossen, daß ein um das Eisen gewickelter Platindraht an den Kupferdraht des Akkumulators mittels Klemmschraube befestigt wurde. Nachdem die Verbindungen hergestellt waren, wurde das Eisen in die Schwefelsäure vollständig hineingetaucht und zunächst 15 Minuten der Einwirkung des sich naturgemäß sofort entwickelnden Wasserstoffs überlassen. Nach Beendigung des Versuchs wurde das Eisen sogleich mit destilliertem Wasser abgespült und in Alkohol und Aether getrocknet.

Die darauf angestellte Messung ließ eine Veränderung der Werte für Remanenz, Koerzitivkraft und maximale Induktion nicht erkennen. Nach abermaliger dreistündiger kathodischer Beladung mit Wasserstoff zeigte das Eisen wiederum fast dieselben Werte. Die erkennbaren Abweichungen waren aber, wie aus Tabelle 8 hervorgeht, so gering, daß sie höchstens von äußerer mechanischer Beeinflußung (durch das Anfassen, Abspülen usw.) herrühren konnten. Nachdem auch eine dritte Beladung keine praktischen Verschiedenheiten hervorgerufen hatte, ging hieraus die Unempfindlichkeit des ausgeglühten Eisens gegen Kathodenwasserstoff mit aller Deutlichkeit hervor. Im Einklang mit dem magnetischen Verhalten des Eisens stand auch die Tatsache, daß es nach all diesen Versuchen noch ebenso weich und biegsam war, wie vorher:

Tabelle 8.

	Koerzitiv-kraft	Remanenz	Induktion bei $\mathfrak{H} = 88$
Eisen bei 920° im Vakuum geglüht	0,902	1597,75	21178,3
Nach der ersten kathodischen Beladung	9,946	1689,0	21087,0
Nach der zweiten kathodischen Beladung	0,924	1643,4	20174,0
Nach der dritten kathodischen Beladung	0,024	1689,0	20174,0

Anders dagegen waren die Resultate bei der kathodischen Beladung ungeglühten Eisens. Hierbei zeigte die magnetische Messung einen immerhin merklicheren Unterschied, insbesondere bezüglich Koerzitivkraft und Remanenz.

Als das Untersuchungseisen nach abermaliger Beladung aus dem Gefäß herausgehoben und abgespült wurde, brach ein Stück ab, und es stellte sich bei weiterer Prüfung heraus, daß das Eisen vollständig mürbe und brüchig geworden war. Eine magnetische Messung konnte naturgemäß nicht mehr angestellt werden; indessen war aus dem zuletzt erwähnten Verhalten des Metalls deutlich zu erkennen, in wie erheblichem Maße der Wasserstoff eingewirkt hatte.

Tabelle 9.

	Koerzitiv-kraft	Remanenz	Induktion $\mathfrak{H} = 88$
Eisen unausgeglüht	3,47	4656,3	22683,65
Nach einmaliger kathodischer Beladung	3,56	5021,5	22454,5

Wenn wirklich, wie bisher allgemein angenommen wird, der bei dem elektrolytischen Darstellungsprozeß des Eisens selbst auftretende und in größerer oder geringerer Menge in den Niederschlag gelangende Kathodenwasserstoff durch seine Gegenwart allein die Härte und geringe Brauchbarkeit des Materials bedingt, so darf doch nicht außer Acht gelassen werden, daß bei diesem Prozeß das Eindringen des Wasserstoffs und sein Einfluß auf das Metall zeitlich mit dem Entstehen der zusammenhängenden Eisenmasse zusammenfällt. Eine Erklärung für das Hineingelangen des Gases in das Eisen kann nun darin gefunden werden, daß bei der mehr oder weniger niedrig gehaltenen Temperatur das Entweichen der elektrisch-neutralen Wasserstoffteilchen nicht schnell genug erfolgt, um einer Okklusion in dem Eisenniederschlag zu entgehen. In der Tat hat sich aus der Fischerschen Darstellungsmethode, bei der die Abscheidungstemperatur 105—110° beträgt, ergeben, daß im Verhältnis zur Eisenmasse nur noch Spuren von Wasserstoff eingeschlossen sind. Wenn daher, wie aus den obigen Versuchen hervorgeht, ein als Kathode bei einem einfachen elektrolytischen Dissoziationsprozeß dienendes Stück fertiges Elektrolyteisen von dem Kathodenwasserstoff in erheblicher Weise angegriffen wird, so ist diese Erscheinung an sich immerhin etwas anderes als die Entstehung eines unter ungünstigen Bedingungen niedergeschlagenen wasserstoffhaltigen Elektrolyteisens, und die Möglichkeit der Wasserstoffeinwirkung auf fertiges Eisen in irgend einer Form darzutun, war ja der eigentliche Zweck vorliegender Untersuchungen.

Dieses Resultat ist deshalb noch sehr bemerkenswert,

weil Škrabal[10] seinerzeit nach 24 stündiger kathodischer Beladung eines ausgeglühten Eisenstückes ebenso gefunden hatte, daß das Metall noch genau so weich und biegsam war wie vorher. Beim Behandeln mit 70° heißem Wasser ließ das Eisen kaum eine Wasserstoffentwicklung erkennen, während ein anderes, nicht ausgeglühtes und kathodisch beeinflußtes Stück hierbei eine starke Gasentwicklung verursachte. Ein drittes, von ihm als B-Eisen bezeichnetes Stück — das im Gegensatz zu den vorigen bei hoher Stromdichte und mit einem fremden Metall (Platin) als Anode abgeschieden war —, ließ sich überhaupt nicht kathodisch beladen, sondern ging glatt in Lösung.

Skrabal schloß aus diesen Ergebnissen, daß es unter keinen Umständen gelingen könnte, einmal ausgeglühtes Eisen (er nennt es α-Eisen) wieder in die ursprüngliche Form (γ-Eisen) zurückzuverwandeln, daß es, mit anderen Worten, unmöglich sei, ausgeglühtes Eisen kathodisch zu beladen und ihm die Brüchigkeit eines stark wasserstoffhaltigen Materials zu verleihen.

Die von uns angestellten Versuche haben zwar eine Löslichkeit des Eisens nicht ergeben, wohl aber im übrigen die Resultate Skrabals bestätigt, wie aus dem Vorhergehenden zu ersehen war.

c) Versuche über Wasserstoffeinwirkung durch Säurebeizung.

Noch eine dritte Art der Wasserstoffeinwirkung wurde vorgenommen, und zwar sollte untersucht werden, ob der beim Lösen von Eisenoxyd in einer Säure intermediär frei-

10. Zeitschr. f. Elektrochemie 1904 S. 749.

werdende Wasserstoff — ein Prozeß, der z. B. nach folgender Gleichung vor sich geht: $Fe_3O_4 + 4H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + FeSO_4 + 4H_2O$ —, irgendwie einen merklichen Einfluß auf die magnetischen Eigenschaften des Eisens ausüben würde.

Zu diesem Zwecke wurden daher ausgeglühte und gemessene Eisenröllchen genau abgewogen, kurze Zeit im Gebläse geglüht und so mit einer dünnen Schicht Hammerschlag überzogen. Darauf wurden sie wieder gewogen und nacheinander in einem Reagenzglas mit ganz verdünnter Schwefelsäure unter mäßigem Erwärmen behandelt, um sie von der Oxydschicht zu befreien. Sobald kein Hammerschlag mehr am Eisen zu sehen war, wurden die Röllchen in Wasser abgespült, mit Alkohol-Aether getrocknet, dann magnetisch gemessen und nochmals gewogen. Aus der zweiten Wägung (also nach dem Glühen in der Flamme) konnte die Menge Fe_3O_4 und zugleich auch diejenige des reinen Eisens ermittelt werden, die nach vorsichtigem Abbeizen bei der dritten Wägung sich herausstellen mußte. Praktisch ließ sich die Uebereinstimmung der Gewichte natürlich nicht erreichen, da beim Abbeizen der Hammerschlag sich nicht gleichmäßig loslöste und infolgedessen an den bereits freien Stellen ein Angriff der Säure auf das reine Eisen stattfinden mußte. Die aus der Sauerstoffaufnahme berechnete Menge Fe_3O_4 betrug 0,0698 g; nach dem Abbeizen ergab sich ein Gewichtsverlust des Eisens um 0,0835 g, also waren 13,7 mg Fe mit in Lösung gegangen.

Indessen war dieser geringe Gewichtsverlust von untergeordneter Bedeutung, denn es kam bei diesen Versuchen

vor allem darauf an zu prüfen, ob die Koerzitivkraft — die, wie bereits erwähnt, unabhängig von der Masse des Eisens ist —, irgendwie verändert wäre.

Die Messungen ergaben nun, daß nicht die geringste Aenderung dieser Größe eingetreten war, während Remanenz und Induktion für die Höchstfeldstärke infolge der Verringerung des Eisenvolumens etwas kleinere Werte anzeigten, wie aus der folgenden, die Mittelwerte der Messungsergebnisse enthaltenden Tabelle hervorgeht:

Tabelle 10.

	Koerzitiv-kraft	Remanenz	Induktion bei $\mathfrak{H} = 88$
Eisen nach dem Ausglühen im Vakuum	0,44	730,4	22467,5
Nach dem Glühen in der Flamme	0,44	734,4	21919,7
Nach dem Abbeizen	0,44	684,75	21645,8

Man sieht also hieraus, daß durch Säurebeizung kein Einfluß des Wasserstoffs auf Eisen zu erreichen ist, denn andernfalls hätte sich gerade in der Koerzitivkraft, die durch Fremdstoffe sehr leicht beeinflußt wird, wie später noch gezeigt werden soll, irgendwie eine Veränderung bemerkbar machen müssen.

Das Ergebnis der Untersuchungen über den Einfluß des Wasserstoffs ist also, daß es gelingt, bei kathodischer Beladung in verdünnter H_2SO_4 Wasserstoff in das Eisen hineinzubringen; denn das Metall wird, wie wir gezeigt haben, vollständig hart und brüchig (vgl. auch die Versuche Skarbals S. 43). In Anbetracht nun, daß sich die magnetischen Eigenschaften trotzdem recht wenig geändert

haben, und daß das Fischersche Eisen nur Spuren von Wasserstoff enthält, dabei aber im ungeglühten Zustande immer noch hohe Koerzitivkraft und Remanenz aufweist, ist es nicht unwahrscheinlich, daß diese bisher allgemein dem Wasserstoffgehalt zugeschriebenen Eigenschaften nur auf intramolekularen Spannungen beruhen, die durch die mannigfachsten Bedingungen beim Darstellungsprozeß hervorgerufen sein können. Es ist sehr wohl denkbar, daß derartige Spannungen beim Ausglühen des Eisens ausgeglichen werden und infolgedessen die außerordentlich große mechanische und magnetische Weichheit des Eisens, wie sie nach diesem Prozeß tatsächlich eintritt, hervorgerufen wird.

2. Behandlung des Eisens mit Sauerstoff.

a) Bildung des Oxyds Fe_2O_3.

Das zweite Element, dessen Einwirkung auf Eisen uns von Wichtigkeit erschien, war der Sauerstoff. Hierbei kam es vor allem darauf an, die zu erwartende Oxydation in mäßigen Grenzen zu halten, d. h. also, eine langsame Steigerung des Prozentgehaltes an Sauerstoff im Eisen herbeizuführen, um möglichst genau den Verlauf des Prozesses und die dabei auftretenden Veränderungen der magnetischen Eigenschaften des Eisens verfolgen zu können.

Die Verwendung von Luft als Oxydationsmittel erschien geeigneter als reiner Sauerstoff, weil die Verbrennung in letzterem viel zu lebhaft vor sich gegangen sein würde, so daß eine langsame Steigerung des Prozentgehaltes an Sauerstoff kaum möglich gewesen wäre.

Daß von dem indifferenten Luftstickstoff keinerlei Einwirkungen auf das Eisen zu befürchten waren, konnte nach den bisherigen Erfahrungen als selbstverständlich voraus-

gesetzt werden. Es sei übrigens an dieser Stelle gleich bemerkt, daß wenige Tage nach obigen Versuchen F. Fischer und Edward B. Maxted bei Untersuchungen über Metallnitride die völlige Indifferenz des freien Stickstoffs gegen Eisen unter gleichen Bedingungen wie bei den hier besprochenen Oxydationsprozessen nachgewiesen haben.

Apparatur und Ausführung der Versuche.

Für die Ausführung der Untersuchungen mußte natürlich ebenso, wie es bei der Wasserstoffbehandlung bereits geschehen war, von einem im Vakuum ausgeglühten Eisenstück ausgegangen werden. Zu diesem Zwecke wurde in gleicher Weise wie dort ein Eisenröllchen von 1,7988 g präpariert und hierauf die Apparatur für den Oxydationsprozeß in folgender einfacher Weise hergerichtet (vgl. Fig. 7): Das im Ofen liegende Porzellanrohr trug in der Mitte das in dem Schutzröhrchen befindliche Eisen und an den Enden Gummistopfen, die mit engen Glasröhrchen versehen waren. Das am Anfang des Systems herausragende Röhrchen war mit einem Stück Filtrierpapier lose verschlossen, damit Staubpartikelchen nach Möglichkeit ferngehalten würden; das andere stand mit einer leeren Flasche in Verbindung, die ihrerseits an eine Wasserstrahlpumpe angeschlossen war. Zum Messen der Temperatur war außerdem auf der einen Seite das mit Schutzrohr versehene Pyrometer eingeführt.

Das Eisen wurde nun zunächst 5 Minuten lang nach der in Figur 7 angegebenen Weise bei 920 ^{0} in einem mäßigen Luftstrom geglüht, und zwar derart, daß es mit seinem Marquardtschutzröhrchen in das auf 920 ^{0} vorgewärmte Glüh-

rohr des Ofens hineingeschoben und 5 Minuten darin gelassen wurde. Die nach dem Erkalten des Eisens angestellte Messung ergab bereits eine merkliche Aenderung der Kurve und die Wägung zeigte eine Gewichtszunahme von 0,011 g an, was einem Gehalt von 1,16 % O entsprach.

In dieser Weise wurden die Untersuchungen fortgesetzt und insgesamt 9 Oxydationskurven festgestellt, die in ihrem Verlauf ein interessantes Bild über die Wirkung des in das Eisen eingeführten Sauerstoffes erkennen lassen.

Während nämlich, wie Figur 8 zeigt, beim unausgeglühten Eisen das Kurvenpaar des oberen Astes — es sei hier kurz mit a bezeichnet — ziemlich steil und in gleichmäßiger schwacher Krümmung an- bezw. absteigt, ist beim ausgeglühten Eisen bereits ein deutlicher Knick in dem anfangs steilen Anstieg zu bemerken, so daß die zunächst mitten im erstgenannten Kurvenpaar und sogar noch etwas steiler verlaufenden Aeste — die mit b benannt sein mögen — bald aus letzterem heraustreten und mehr in horizontaler Richtung fortgehen, also schneller einem Sättigungswerte zustreben. Diese Erscheinung in dem Verhalten des Eisens sowie das starke Zurückgehen der Hysteresis waren übrigens aus den Vorversuchen schon bekannt; indessen ist dies gerade an dieser Stelle noch einmal besonders hervorzuheben, weil aus dem folgenden Vergleich mit den erhaltenen Oxydationskurven das Bild über die eigentümliche magnetische Veränderung des Eisens vervollständigt wird.

Obgleich schon die für 1,16 % Sauerstoff erhaltene Kurve zahlenmäßig eine Aenderung gegenüber der vorhergehenden aufweist, so ist jedoch für das Auge erst in der bei 6,91 % O aufgenommenen Schleife ein deutliches Abweichen vom

Verlauf der Kurve b zu bemerken. Während nämlich die etwas größeren Werte für Remanenz und Koerzitivkraft noch kaum erkennbar sind, und auch der steile Anstieg bis zur Feldstärke von etwa 11 absoluten Einheiten wenig Abweichung zeigt, ist dagegen bei dem genannten Punkt der bereits erwähnte Knick sehr auffällig, so daß im weiteren Verlauf starke Neigung zur horizontalen Richtung sowie vor allem eine erhebliche Abnahme der Induktion trotz der gleichen Feldstärke in die Erscheinung tritt.

In der darauf folgenden Kurve für 12,53% O werden die verschiedenen Abweichungen bereits sehr deutlich. Neben dem Wachsen der Remanenz und der Koerzitivkraft ist ein Abnehmen des steilen Anstieges, ein Umbiegen des Astes bereits bei einer Induktion von etwa 8000 absol. Einheiten sowie ein Sinken der Induktionswerte überhaupt auf etwa 13.000 absol. Einheiten zu bemerken. Die nun folgenden Kurven bei 17,4, 21,69, 25,86, 28,85 und 29,1 %, zeigen ein fortgesetztes, den obigen Angaben ganz entsprechendes Steigen der betreffenden Werte, so daß die bei 29,1% erhaltene Kurve bereits in fast horizontaler Richtung unmittelbar über der Abszissenachse verläuft. Die beiden zuletzt bestimmten Kurven weisen bereits so niedrige Werte auf, daß sie sich nicht mehr zeichnen ließen, ohne ineinander zu verschwimmen und das Gesamtbild stark zu beeinträchtigen.

Bevor auf eine nähere Besprechung der experimentellen Ergebnisse eingegangen werden soll, sei zunächst noch einiges über die Untersuchungen selbst mitgeteilt.

In Erwägung der berechtigten Annahme, daß das Eisen bei fortgesetztem starken Glühen sich bis zur höchsten Oxy-

dationsstufe, dem Fe_2O_3, oxydieren würde, und in Anbetracht dessen, daß dieses Oxyd einem Gehalt von 30,04% O entspricht, und völlig unmagnetisch ist, mußte die Oxydation so lange fortgesetzt werden, bis daß eine Sauerstoffaufnahme nicht mehr festzustellen und durch eine Messung im Magnetometer beim Erreichen dieses Punktes keine Spur Magnetismus mehr nachzuweisen wäre. Der Theorie nach mußte dann die Menge aufgenommenen Sauerstoffes der aus dem ursprünglichen Eisengewicht berechenbaren entsprechen bezw. einem Gehalt von 30,04% O. Die durch das Experiment erhaltenen Resultate stimmen nun mit der Theorie insofern nicht absolut überein, als der höchsterreichte Prozentgehalt nur 29,33 betrug, und bei diesem ein völliges Verschwinden der magnetischen Eigenschaften zu konstatieren war. Indessen ist die Ursache für diese geringe Abweichung dem Umstande zuzuschreiben, daß trotz der peinlichsten Vorsicht bei den einzelnen Operationen Spuren vom Untersuchungsobjekt verloren gegangen sind. Wie sich nämlich nach der noch zu besprechenden Reduktion des Eisenoxydes herausstellte, waren von den 1,7988 g des Anfangsgewichtes nur noch 1,7755 g vorhanden. Berechnet man nun für letzteres Gewicht den Prozentgehalt an O entsprechend der Formel: Fe_2O_3 (das nach der Oxydation konstant bleibende Oxydgewicht betrug 2,5457 g), so erhält man:

$$\begin{aligned} Fe_2O_3 &= 2{,}5457 \text{ g} \\ Fe_2 \quad &= 1{,}7755 \text{ g} - \\ \hline O_3 \ &= 0{,}7702 \text{ g} \ = \ 30{,}25\%. \end{aligned}$$

Man sieht also, daß der angegebene Wert von 29,33 % sich aus den unvermeidlichen Fehlerquellen des langandauern-

den Versuchs ergeben hat und daß — ganz abgesehen von der Geringfügigkeit des Unterschiedes gegen die theoretischen 30,04% O — für alle folgenden Betrachtungen ohne weiteres der letztere Wert als richtig anzunehmen ist. Ob der Verlust an dem Eisengewicht auf mechanischem Wege erfolgt ist, muß dahingestellt bleiben; jedenfalls sei noch auf die Möglichkeit hingewiesen, daß sich bei den mindestens 25 Glühversuchen flüchtige Eisenkarbonylverbindungen gebildet haben; denn die durchstreichende Luft war, wie oben erwähnt, nur von Staubpartikelchen durch ein vorgelegtes Stückchen Filtrierpapier befreit worden.

Betreffs der Dauer der einzelnen Glühprozesse ist zu erwähnen, daß das Eisen anfangs nur kurze Zeit der Oxydation unterworfen werden durfte, da es für eine genaue Untersuchung wichtig war, möglichst viel Prozentgehalte an O in ungefähr gleichmäßigen Abständen zu erhalten. So lange also die Oberfläche des Eisens und die unmittelbar darunter liegenden Schichten noch starke Aufnahmefähigkeit für O aufwiesen, mußte dessen Zufuhr zeitlich auf ein geringes Maß beschränkt werden. Für die einzelnen bereits genannten Prozentgehalte an O gestaltete sich die Glühdauer demnach folgendermaßen:

5 Min. für 1,16%, 10 Min. für 2,74%, 13 Min. für 6,91%, 15 Min. für 12,53%, 25 Min. für 17,4%, 30 Min. für 21,69%, 30 Min. für 25,86%, 60 Min. für 28,85%, 60 Min. für 29,1%, 90 Min. für 29,22%, und 120 Min. für 29,33%.

Von großer Bedeutung für die Genauigkeit der Untersuchung war ferner die Höhe der anzuwendenden Glühtemperatur. Da das Eisen zu Beginn der Versuche bei 1100°

im Vakuum ausgeglüht worden war, durfte demnach bei den folgenden Oxydationsprozessen diese Temperatur nicht überschritten werden. Andererseits mußte aber auch eine Temperatur angewandt werden, bei der ein völliges Verschwinden des vorher (bei der Bestimmung der Hysteresiskurve) induzierten Magnetismus als sicher anzunehmen war. Demgemäß wurde für alle Kurven bis zu 28,85% O eine Temperatur von 920° (mit dem Pyrometer gemessen) eingehalten, und erst bei den drei letzten Versuchen wurde sie bis auf 1000° erhöht, da die Sauerstoffaufnahme sehr schwach zu werden anfing.

Schließlich ist noch hervorzuheben, daß das Eisen vor jeder weiteren Oxydation etwa eine Stunde bei 1100° im Vakuum geglüht wurde. Zweck dieser Operation war, eine möglichst gleichmäßige Durchdringung des Eisens mit O zu erreichen und demgemäß vor allem bei der Feststellung der Kurve ein richtiges Bild von der veränderten Wirkung des Sauerstoffs zu erhalten. Selbstverständlich mußte aus diesem Grunde das Gewicht des Eisens sowohl nach der Oxydation, als auch nach dem darauf folgenden Glühen im Vakuum genau daraufhin kontrolliert werden, ob und in welcher Höhe eine Differenz festzustellen war. Die Untersuchungen ergaben nun, daß in der Tat eine geringe Gewichtsabnahme nach jedem Vakuumglühen stattgefunden hatte, und zwar in einer Durchschnittsgröße von 1 mg. Ebenso waren die magnetischen Eigenschaften, wenigstens was Remanenz und Koerzitivkraft anbetrifft, nach dem zweiten Ausglühen merklich besser, als nach der vorhergehenden Oxydation, was aber in Betracht der erhöhten Temperatur (1000°) sehr erklärlich erscheint. Die maximale Induktion

dagegen war nach dem Vakuumglühen sogar jedesmal etwas niedriger. Die zahlenmäßigen Angaben über alle hier erwähnten Erscheinungen sind weiter unten bei der Besprechung der einzelnen Kurven zu finden.

Besprechung der Versuchsergebnisse.

Wie schon kurz mitgeteilt wurde, hatte die Behandlung mit Sauerstoff eine eigenartige Veränderung der magnetischen Hysteresis bis zum Verschwinden dieser für das Eisen so charakteristischen Eigenschaft hervorgerufen. Von besonderem Interesse sind hierbei die bekannten Größen der Koerzitivkraft, Remanenz, maximalen Permeabilität und Induktion. Ein Blick auf das Kurvenbild in Fig. 8 läßt schon erkennen, daß bezüglich der letztgenannten Größe ein stetiges Sinken mit zunehmendem Sauerstoffgehalt stattfindet. Die Eintragung der zahlenmäßigen Werte dieser Erscheinungen in ein Coordinaten-System ergab nun eine Kurve, die im großen und ganzen ein geradlinig-reziprokes Verhältnis zwischen beiden anzugeben scheint (s. Fig. 9a). Die Zeichnung läßt allerdings eine schwach wellenförmig gekrümmte Kurve erkennen, die sich bezüglich der Verbindungslinie des ersten und letzten Punktes merkwürdigerweise nur auf der einen Seite befindet. Beachtenswert ist jedenfalls ihr durchaus gleichmäßig wellenförmiger Verlauf, gemäß dem sie genau durch ihren Mittelpunkt, also bei 15% O und 11 000 absol. Einheiten der Induktion (22 011,0 war diejenige des Eisens zu Beginn der Versuche) in zwei symmetrisch zueinander liegende Teile zerlegt wird. Ob in Wirklichkeit ein absolut geradliniges Verhältnis besteht, muß immerhin noch dahingestellt bleiben; der Verlauf der

später noch zu besprechenden Reduktionskurve (vgl. Fig. 9a) scheint allerdings nicht dafür zu sprechen. Die außerordentliche Schwierigkeit für eine genaue Bestimmung liegt jedenfalls darin, daß die peinlichste Sorgfalt in der Einhaltung vollkommen gleichartiger Bedingungen beim Glühen sowohl, wie bei der magnetischen Untersuchung beobachtet werden muß, was sich bei einer so langen Versuchsreihe wie hier praktisch kaum erreichen lassen wird.

Ein ganz ähnliches Bild erhält man übrigens, wenn man die Maximalwerte der Permeabilität jeder Kurve auf der Ordinate und den Prozentgehalt an O auf der Abszisse eines Coordinaten-Systems aufträgt. Aus Fig. 9b ersieht man, daß die so erhaltene Kurve ebenfalls schwach wellenförmig verläuft und ein Fallen der Werte annähernd proportional dem steigenden Sauerstoffgehalt erkennen läßt.

Der Verlauf der einzelnen μ-$\mathfrak{H}$-Kurven ist aus Fig. 9c recht deutlich zu ersehen.

Während also Induktion größter Feldstärke und maximale Permeabilität mit steigendem Prozentgehalt an O praktisch gleichmäßig sinken, gibt die entsprechende Kurve für die Remanenz ein wesentlich anderes Bild. Wie aus Fig. 10 hervorgeht, steigt die Remanenz bis zu einem Gehalt von etwa 20% O in flacher Krümmung an, um sodann einen sehr steil abfallenden Verlauf zu nehmen und unmittelbar vor 30% O ihren niedrigsten Wert von etwa 300 absol. Einheiten zu erreichen.

Bezüglich der mechanischen Härte des Materials kann man hieraus zwar Schlüsse ziehen; eine Erklärung jedoch, weshalb sich gerade bei 20% O ein Maximum der Remanenz einstellt und warum überhaupt ein solches, anstatt

eines gleichmäßig ansteigenden oder fallenden Wertes, in die Erscheinung tritt, ist vorläufig nicht zu finden. Auch wenn man — einmal angenommen, die Oxydation habe sich durch das ganze Material hindurch gleichmäßig vollzogen — die Bildung der Oxyde FeO (mit 22,27% O) und Fe_3O_4 (mit 27,64% O) in Betracht zieht, so ist für den Punkt ihres Zustandekommens weder aus der Kurve für die maximale Induktion, noch aus der für die Remanenz, sowie der weiter unten erwähnten für die Koerzitivkraft irgend ein Charakteristikum zu erkennen; von der Entstehung der Oxyde ist also offenbar der Verlauf der genannten Kurven unabhängig.

Die dritte soeben schon angeführte Kurve der Koerzitivkraft (s. Fig. 10) zeigt bei gleichem Maßstabe wie die Remanenzkurve eine Gestalt, die deswegen sehr merkwürdig ist, weil sie mit dem beim reinen Eisen bestehenden direkten Verhältnis zwischen Remanenz und Koerzitivkraft nicht in Einklang zu bringen ist. Während nämlich beim reinen Eisen, wie anfangs gezeigt wurde (s. Tab. 1, 2 und 3), für eine hohe bezw. kleine Remanenz auch eine hohe bezw. kleine Koerzitivkraft nötig ist, um jene zum Verschwinden zu bringen, zeigt der aus Fig. 7 ersichtliche Verlauf der Koerzitivkraftkurve für sauerstoffhaltiges Eisen eine immer deutlicher werdende Abweichung von diesem direkten Verhältnis. Wenn auch bis zum Gehalt von 20% O in beiden Kurven ein Ansteigen der Werte zu bemerken ist, so ist doch mit Berücksichtigung des eben Gesagten graduell ein ganz erhebliches Zurückbleiben der Koerzitivkrafteinheiten hinter denen der Remanenz zu konstatieren. Mit dem bei 20% O beginnenden Sinken der Remanenz tritt nunmehr

sogar ein umgekehrtes Verhältnis zwischen dieser und der Koerzitivkraft ein, denn dem rapiden Abstieg dort entspricht hier ein verhältnismäßig schnelles Ansteigen der Werte. Das Anwachsen der Koerzitivkraft erfolgt, wie man weiter sieht, bis unmittelbar vor den Sättigungswert Fe_2O_3, und beim Erreichen dieses Punktes ist jeglicher Magnetismus verschwunden, also kein weiteres Steigen der Werte mehr möglich.

Was die Zeichnungen anbetrifft, in denen der Sättigungswert mit 29,33% O angegeben ist, so sei hier nochmals erwähnt, daß dies zweifellos der Wirklichkeit nicht entspricht, sondern daß tatsächlich doch der theoretische Wert von 30,04% O für Fe_2O_3 erreicht worden und das gänzliche Verschwinden des Magnetismus erst hier eingetreten ist (vgl. S. 40 ff.).

Das Ergebnis der Betrachtung über den Verlauf der Koerzitivkraftkurve ist demnach die Tatsache, daß uns hier Erscheinungen entgegentreten, die man auf Grund der Erfahrungen beim reinen Eisen als abnorm bezeichnen kann. Ein Widerspruch mit den Erfahrungstatsachen liegt jedenfalls darin, daß zunächst einmal eine sehr wenig größere Koerzitivkraft nötig ist (vgl. den Kurvenverlauf), um eine wesentlich größere Remanenz zu beseitigen, und vollends ist nicht ohne weiteres ersichtlich, weshalb schließlich sogar höhere Koerzitivkräfte zum Wegschaffen von kleiner werdenden Remanenzwerten erforderlich sind.

Die Beziehung zwischen der chemischen Beschaffenheit eines ferromagnetischen Körpers und seinen magnetischen Eigenschaften wird schon durch diese wenigen Resultate in bemerkenswerter Weise gekennzeichnet und man wird aus

den noch folgenden Ergebnissen ersehen, inwieweit gerade die chemische Natur des ins Eisen eingeführten Fremdkörpers bei der Variation der magnetischen Erscheinungen eine Rolle zu spielen geeignet ist.

b) Die Reduktion des oxydierten Eisens.

Nachdem durch allmähliche Oxydation eines Stückes reinen Eisens einige interessante Aufschlüsse über die daraus resultierenden magnetischen Erscheinungen gewonnen waren, lag es nun nahe, den umgekehrten Weg der Reduktion dieses Oxydes einzuschlagen, um zu erfahren, inwieweit der entgegengesetzt gerichtete chemische Prozeß mit der Regeneration des Magnetismus Schritt halten würde.

Daß von dem Wasserstoff seinerseits keinerlei Einwirkungen auf das Eisen zu befürchten waren, hatten die bereits angestellten Untersuchungen, wie oben angegeben ist, deutlich gezeigt. Auf Grund dieser Erfahrungen konnte daher die beabsichtigte Reduktion ohne weiteres in Angriff genommen und das zu erwartende Resultat als unabhängig von der Wirkung des Wasserstoffes angesehen werden.

Das Oxyd wurde in derselben Weise we vorher, jedoch in einem mäßigen Wasserstoffstrome, stufenweise bis auf durchschnittlich 1000° geglüht und im Gasstrome wieder erkalten gelassen. Der Wasserstoff wurde einer Bombe entnommen, durch $KMnO_4$-Lösung gereinigt und durch konz. H_2SO_4 getrocknet.

Bei der ersten Reduktion wurde die Temperatur von 1000° etwa 30 Min. lang innegehalten, so daß unbeabsichtigterweise gleich eine starke Gewichtsabnahme des Untersuchungsstückes resultierte, denn es waren nach der Wägung

nur noch 11,6% O darin enthalten. Immerhin ließ die darauf angestellte Messung sofort erkennen, daß der Magnetismus zwar wieder erschienen, aber doch hinsichtlich seines Zahlenwertes erheblich hinter dem bei entsprechendem Prozentgehalt von vorher zurückgeblieben war. Bei der weiteren Reduktion wurde der Vorsicht halber nur bis auf 1000° erhitzt und gleich darauf der Heizstrom abgestellt, so daß die Sauerstoffabnahme nicht allzu groß sein konnte. Die Untersuchung ergab 7,8% O und ein weiteres, wenn auch langsames Zunehmen der magnetischen Erscheinungen. In gleicher Weise wurde die Reduktion zu Ende geführt, bis eine Gewichtsabnahme nicht mehr festzustellen war.

Recht interessant ist nun das Ergebnis dieser Operationen. Was zunächst die Induktion für die größte Feldstärke anbetrifft, so ist, wie Fig. 9 u. 11a zeigen, ein ganz erhebliches Zurückbleiben der Werte hinter denen der Oxydationskurve zu erkennen. Um angesichts dieser Resultate ganz sicher zu gehen, wurde das Eisen, trotz seines konstant bleibenden Gewichts noch einigemale je eine Stunde lang im Vakuum bis auf 1100° geglüht; ein Steigen der maximalen Induktion fand indessen nicht mehr statt; nur die Koerzitivkraft und Remanenz hatten etwas kleinere Werte angenommen, wie die gestrichelt gezeichnete Kurve in Fig. 11a erkennen läßt.

Während also das Maximum der Induktion zu Beginn der Versuche 22011,0 absol. Einheiten aufwies, betrug diese Zahl nach Beendigung der Reduktion 14250,5, also nur noch etwa $^2/_3$ davon. Der Verlauf der Kurve zeigt im übrigen eine ähnlich wellenförmige Gestalt, wie die bei der Oxydation erhaltene, wenigstens was das experimentell festgelegte letzte

Stück anbetrifft; ein gewisser Parallelismus zwischen beiden ist zweifellos vorhanden und gibt, wie schon früher erwähnt wurde (vgl. S. 44), zu der Vermutung Anlaß, daß ein absolut geradliniges Sinken der Induktionswerte größter Feldstärke bei steigendem Prozentgehalt nicht stattfindet.

Ein ganz ähnliches Verhalten zeigen auch die beiden rückläufigen Kurven für Remanenz und Koerzitivkraft. Im Einklang mit dem starken Rückgang in der maximalen Induktion weisen beide Kurven eine ganz beträchtliche Erhöhung ihrer Werte gegen die entsprechenden beim Oxydationsprozeß auf. (Vgl. Fig. 11b.) Im übrigen tritt aber bei beiden genau wie vorher die eigentümliche Erscheinung auf, daß einer schnell wachsenden Remanenz eine langsam steigende, bezw. sinkende Koerzitivkraft entspricht. Die Remanenz wächst bei fallendem Prozentgehalt bis auf 5249,75 absol. Einheiten bei 0,33 % 0; erst von da ab tritt ein Rückgang ein, sodaß die Remanenz bei 0,0 % noch 4838,9 absol. Einheiten beträgt, also etwa das 6fache ihres Anfangswertes; die Koerzitivkraft indessen, deren ursprünglicher Wert 0,55 absol. Einheiten betrug, geht nur bis auf 4,4 zurück, bleibt demnach auf ungefähr dem 9fachen des Anfangswertes stehen (vgl. hierzu auch Fig. 11a).

Das Ergebnis des Reduktionsprozesses ist also, daß die magnetischen Eigenschaften bei der Regeneration zum reinen Material wieder auftreten, wenn auch graduell in stark vermindertem Maße – wobei der Begriff „vermindert“ mit Bezug auf weiches Eisen als des besten Materials zu verstehen ist.

Wenn für die einzelnen von den Beobachtungen an reinem Eisen abweichenden Erscheinungen der Höchst-

induktion, Remanenz und Koerzitivkraft naturgemäß der Zusammenhang zwischen chemischer Einwirkung und magnetischer Veränderung nicht erkennbar war, so dürfte doch als Erklärung des deutlich zu Tage tretenden Verlustes an magnetischer Energie im Verlauf des Oxydations- und Reduktionsprozesses die Annahme große Wahrscheinlichkeit für sich haben, daß das Eisen in seinem molekularen Zusammenhang stark gelockert worden ist und infolgedessen notwendigerweise Eigenschaften zeigen muß, die beim Eisenpulver — also einem sehr lockeren Gebilde — in weit höherem Grade längst bekannt sind, nämlich allgemein ausgedrückt: äußerst geringer Magnetismus im Verhältnis zum kompakten Eisen.

3. Die Behandlung mit Schwefel.

Von den Elementen, die als Begleiter des in der Natur als Erz vorkommenden Eisens eine Rolle spielen, und die auch in dem technisch gewonnenen Roheisen teilweise noch als Verunreinigungen auftreten, ist der Schwefel mit an erster Stelle zu nennen. Obgleich nun die Entfernung des Schwefels aus dem Eisen verhältnismäßig leicht von statten geht und daher eine meßbare Beeinflussung jenes Elementes in magnetischer Beziehung bei dem technisch als „rein" bezeichneten Eisen nicht anzunehmen ist, so erschien es doch für die vorliegende Arbeit von großer Wichtigkeit einmal festzustellen, in welcher Weise überhaupt eine systematische Zufuhr von Schwefel auf anerkanntermaßen chemisch reines Eisen einwirken und insbesondere dessen magnetische Eigenschaften verändern würde.

Die hierbei zunächst entstehende Frage über die Form

des einzuführenden Schwefels ließ sich durch folgende Erwägungen ohne weiteres erledigen: es mußte eine möglichst gleichmäßige und langsam zu steigernde Zufuhr zwecks Gewinnung möglichst vieler Prozentgehalte gewährleistet sein; der naturgemäß in erster Linie hierfür in Betracht kommende Schwefelwasserstoff bot die Vorteile, daß er sich leicht und rein als Gas darstellen ließ, daß der Beginn seiner Dissoziation bei verhältnismäßig niedriger Temperatur erfolgte, daß die Gasform eine äußerst feine und gleichmäßige Verteilung des Schwefels durch die Reaktion in statu nascendi garantierte und daß — was sich später als notwendig herausstellte — die Konzentration der S-Moleküle durch Mischen des Gases mit Wasserstoff verringert werden konnte. Auf Grund dieser Ueberlegungen wurde daher H_2S als geeignetstes Material für die Schwefelbehandlung des Eisens zur Anwendung gebracht.

Die Ausführung dieser Versuche geschah in ganz ähnlicher Weise wie vorher bei dem Oxydations- und Reduktionsprozeß. Ein genau abgewogenes, zum Cylinder geformtes und gemessenes Stück Eisen wurde zunächst im Vakuum bei 1100° 4 Stunden lang ausgeglüht und dann nochmals gemessen, wobei innerhalb der Fehlergrenzen der Methode dieselben Werte erzielt wurden wie beim vorhergehenden Untersuchungsstück. Hierauf erfolgte das Glühen im Schwefelwasserstoffstrom nach folgender Anordnung: (s. Fig. 12).

In dem Kippschen Apparat wurde aus reinstem Kahlbaumschen CaS mittels 12proz. HCl[11] Schwefelwasserstoff

11. G. Preuner: Dissoziation des Schwefelwasserstoffs (Zeitschr. f. Anorg. Chemie 55, S. 282, 1907).

entwickelt und durch die mit konz. $CaCl_2$-Lösung gefüllte Waschflasche (die lediglich als Blasenzähler diente), dann zum Trocknen durch einen $CaCl_2$-Turm, sowie durch ein mit P_2O_5 und Glaswolle abwechselnd beschicktes U-Rohr geleitet, das mit dem im Heraeus-Ofen befindlichen Porzellanglührohr durch ein Hahnstück verbunden war. Pyrometer und Manometer waren im übrigen ebenso angeordnet, wie früher bei den Vorversuchen (vgl. Fig. 3). Ehe die Schwefelwasserstoffentwickelung vor sich ging, wurde zunächst das ganze System vorsichtig evakuiert und zwar deshalb, um möglichst schnell und vollständig die Luft zu entfernen und damit zugleich einen unnötigen Verbrauch an H_2S zu vermeiden. Hierauf wurde langsam ein H_2S-Strom bis zum Ausgleich mit dem Atmosphärendruck hindurchgelassen und schließlich das vorher mit der Pumpe verbundene Ansatzrohr des Manometers an eine mit konz. $CaCl_2$-Lösung als Sperrflüssigkeit gefüllte Waschflasche angeschlossen.

Nachdem dann der Gasstrom mittels einer Klemmschraube reguliert war, wurde der Heizstrom angestellt, der nach etwa 30 Min. eine Temperatur von 900° erzeugt hatte. Auf dieser Höhe wurde die Temperatur ungefähr 10 Min. erhalten und dann der Ofen wieder abgekühlt.

Beim Herausnehmen des Eisens zeigte sich, daß der Einfluß des Schwefelwasserstoffs von unerwartet starker Wirkung gewesen war, denn das Eisen zerbröckelte bei der geringsten Erschütterung vollständig; eine Messung war daher zwecklos. Auf Grund dieser Erfahrung mußte in irgend einer Weise eine abschwächende Wirkung des Schwefelwasserstoffes herbeigeführt werden. Am zweckmäßigsten erschien die Verdünnung des Gases mit reinem Wasserstoff,

dessen Indifferenz in freier Form gegen glühendes Eisen bereits festgestellt war. Der Vorsicht halber wurde nun gleich ein Gasgemisch von nur 5 % H_2S hergestellt und zwar derart, daß ein Gasometer zuerst mit reinem Wasserstoff (aus einer Bombe) bis zu 95 % der gewünschten Gesamtgasmenge gefüllt und dann H_2S aus dem Kippschen Apparat bis zur bezeichneten Marke eingeleitet wurde.

Mit diesem stark verdünnten H_2S erfolgte dann, nachdem ein neues Eisenstück in der angegebenen Weise präpariert worden war, unter Beibehaltung der übrigen vorhin beschriebenen Apparatur ein zweiter Glühversuch.

Die erste derartige Operation, bei der eine Temperatur von 500° zwei Stunden lang innegehalten wurde, verlief resultatlos, da weder eine Gewichtszunahme, noch eine magnetische Veränderung des Eisens festgestellt werden konnte. Infolgedessen wurde für den nächsten Versuch die Temperatur auf 800° erhöht, die Dauer dagegen auf $1^1/_2$ Stunden beschränkt. Nachdem auch hiernach keinerlei Aenderung eingetreten war, wurde die Konzentration des Gasgemisches durch Einleiten von H_2S bis auf etwa 20 % H_2S und 80 % H erhöht und das Eisen daraufhin nochmals 4 Stunden bei 800° geglüht. Erst jetzt war eine Gewichtszunahme einem Gehalt von 2 % S entsprechend, sowie eine magnetische Aenderung des Untersuchungsstückes zu bemerken. In dieser Weise erfolgte nun die Fortsetzung der Versuche, wobei inzwischen noch einmal das Gasgemisch mit H_2S verstärkt werden mußte. Bei einem Gehalt von 17% Schwefel war jedoch das Eisen schon derartig brüchig und mürbe geworden, daß ein Weiterarbeiten damit zwecklos erschien. Es konnten infolgedessen nur 5 Kurven mit 2, 6, 7,6, 8,5 und 17,1 % S bestimmt werden.

Wie aus Fig. 13 hervorgeht, läßt eine Zusammenstellung der einzelnen Kurven als die auffallendste Erscheinung das Sinken der Induktionswerte für die Höchstfeldstärke von $\mathfrak{H} = 99$ mit steigendem Prozentgehalt des zugeführten Stoffes erkennen, ähnlich wie es bei den Oxydationskurven schon der Fall war. Bei einem genaueren Vergleich beider Kurvenbilder bemerkt man indessen, in mehrfacher Hinsicht einen nicht unwesentlichen Unterschied, worauf im Verlauf der Besprechungen noch zurückzukommen ist.

Was zunächst das Sinken der Höchstinduktion allein betrifft, so ergibt die Verbindungslinie der in ein Koordinaten-System eingetragenen Werte (s. Fig. 14) eine fast vollkommen gerade Linie — wobei allerdings bemerkt werden muß, daß der für 8,5 % S erhaltene Punkt etwas abseits liegt. Indessen ist hierfür die Annahme, daß irgendwie ein Versuchsfehler untergelaufen ist, deshalb sehr wahrscheinlich, weil es sonst ein eigentümlicher Zufall sein müßte, daß der letzte, gerade doppelt so weit hinausliegende Punkt für 17,1 % S genau auf die Verlängerung der die ersten 4 Punkte verbindenden Linie zu liegen kommt. Jedenfalls ersieht man aus dieser Kurve, daß, soweit die Beeinflussung des Eisens mit Schwefel praktisch überhaupt durchführbar war, ein auffallend geradlinig-reziprokes Verhältnis zwischen dem Sinken der Höchstinduktion und dem Prozentgehalt des zugeführten Schwefels besteht.

Was den absoluten Wert dieses Rückganges betrifft, so läßt ein Vergleich mit den Resultaten des Oxydationsprozesses einen merklichen Unterschied erkennen. Während nämlich die Höchstinduktion bei letzterem (vgl. Fig. 9) bis

zu 17% O um 12211,4 absol. Einheiten sank, stellt sich dieser Verlust bei der Schwefelkurve auf 8217,0, sodaß also die hier in Betracht kommende magnetische Größe vom Schwefel nur ungefähr $^2/_3$ so stark verringert wird wie vom Sauerstoff.

Bemerkenswert ist noch, daß die Kurve für die Werte der maximalen Permeabilität durchaus nicht so geradlinig verläuft, wie die Induktionskurve. Aus Fig. 14b kann man ersehen, daß sie merklich von den Verbindungsgraden des ersten und letzten Punktes abweicht. Immerhin dürfte ein annähernd direktes Verhältnis zwischen Prozentgehalt an S und Rückgang der maximalen Permeabilität bestehen, wie wir es beim Sauerstoff schon erkannt haben.

Die einzelnen Permeabilitätskurven für verschiedenen Prozentgehalt an S sind in Fig. 14c gezeichnet.

Ungleich wichtiger sind jedoch die Erscheinungen, die aus den Kurven für Remanenz und Koerzitivkraft hervorgehen, da diese beiden Größen für die magnetische Härte des Materials besonders charakteristisch sind.

Wenden wir unsere Beachtung zunächst der Remanenzkurve zu, die in Fig. 15 abgebildet ist. Es ist hier wiederum, wie beim Sauerstoff, ein Anwachsen der Werte bis zu einem Maximum mit darauf folgendem Rückgang zu erkennen. Allerdings besteht zwischen den beiden Remanenzkurven in zweifacher Hinsicht ein bemerkenswerter Unterschied. Während nämlich erstens bei der Sauerstoffkurve der absteigende Ast verhältnismäßig steil gegen den aufsteigenden abfiel, ist bei der Schwefelkurve eher das umgekehrte zu beobachten.

Zweitens aber ist zwischen beiden eine ganz erhebliche numerische Differenz vorhanden. Die Remanenzwerte der

Sauerstoffkurve erreichen erst bei einem Gehalt von etwa 20 % O ihr Maximum, was einem Anwachsen um 1004,3 absol. Einheiten entspricht; bei der Schwefelkurve dagegen tritt das Maximum bei etwa 8 % S ein, wobei nur ein Gebiet von 410,85 absol. Einheiten durchmessen wird. Auch hier dokumentiert sich wieder, was bereits aus dem Vergleich der beiden Kurven für die höchstangewandte Induktion hervorging, die in magnetischer Beziehung schwächere Einwirkung von S auf Eisen gegenüber dem O.

Wenn man schließlich noch den Verlauf der Koerzitivkraftkurve verfolgt (vgl. Fig. 15), so fällt auch hier im Vergleich mit der entsprechenden Kurve beim Sauerstoff ein außerordentlich geringes Steigen der Werte auf, das im übrigen — soweit eben die experimentelle Feststellung möglich war — ebenso unabhängig von der plötzlichen Umkehr der zugehörigen Remanenzkurve seinen gleichmäßigen Fortgang nimmt, wie es bei den entsprechenden Sauerstoffkurven bereits konstatiert worden war. Während nun der numerische Wert, um den sich die Koerzitivkraft beim Oxydationsprozeß bis zum Gehalt von 17,1 % O erhoben hatte, 1,65 absol. Einheiten betrug, beläuft sich diese Zahl bei der Schwefelkurve auf nur 0,42. Man ersieht also hieraus, daß auch die letztgenannte magnetische Größe sich in einem bedeutend geringeren Spielraum bewegt als es beim Oxydationsprozeß der Fall war — daß sich mithin auch hierdurch die bereits erwähnte Eigentümlichkeit des Schwefels erweist, in magnetischer Hinsicht bedeutend schwächer auf die „Güte“ des Eisens einzuwirken als der Sauerstoff.

Wesentlich anders dagegen ist dieses Verhältnis in chemischer Beziehung. Während nämlich bei der Oxydation

das Untersuchungsstück seine feste Form beibehielt, trotzdem es doch unvermeidlichen Erschütterungen ausgesetzt war, machte sich bei der Schwefelbehandlung schon von Anfang an ein Abblättern bemerkbar, und zwar derart, daß kleine Substanzteilchen sich von der Oberfläche mit einem Ende ablösten, mit dem anderen aber noch an der Hauptmasse haften blieben. Bei 17 % S-Gehalt war diese Korrosionswirkung bereits so stark, daß größere Stücke vom Eisen abbrachen und infolgedessen ein Weiterarbeiten mit dem Untersuchungsobjekt unmöglich machten. Wie sich bei der Berührung dieses Eisens nachher zeigte, fiel ein größerer Teil als feines Pulver vollständig in sich zusammen.

Nachdem hiermit die Untersuchungen über die Einwirkung des Schwefels abgeschlossen werden konnten, wurde das erhaltene Produkt zur Kontrolle mit verdünnter Salpetersäure behandelt. Es löste sich langsam darin auf, wobei der unverkennbare H_2S-Geruch deutlich wahrgenommen werden konnte. Auch aus den Beobachtungen unter dem Mikroskop, die schon während des ganzen Prozesses angestellt worden waren, hatte sich die chemische Einwirkung des Schwefels ergeben, denn die Oberfläche des Untersuchungsstückes war allmählich mit einer zusammenhängenden Schicht unzähliger, äußerst stark glänzender Kryställchen überzogen, deren deutlich erkennbare reguläre Form kaum bezweifeln ließ, daß es sich um Pyritkristalle handelte. Diese Pyritbildung war denn auch die Ursache für die außerordentlich große Brüchigkeit, der das Eisen schon nach kurzer Zeit verfiel — eine Eigenschaft, die bekanntlich auch das technisch gewonnene schwefelhaltige Eisen charakterisiert.

Daß der Schwefel auch durch die Elektrolyse selbst,

namentlich bei der Verwendung von Sulfatbödern ins Eisen gelangt, und dadurch ein mehr oder weniger brauchbares Material liefert, ist schon bekannt, und es wurde im Anfang auch erwähnt, daß z. B. F. Fischer und G. Kramer aus $FeSO_4$-Lösung bei Zusatz von $MgSO_4$ ein brüchiges Eisen erhielten.

Es sei hier noch darauf hingewiesen, daß in neuerer Zeit u. a. auch A. Müller[12] eine ganze Reihe von Versuchen über die Gewinnung von Elektrolyteisen aus verschiedenen Bädern angestellt hat, aus denen hervorging, daß Sulfatbäder (Ferroammoniumsulfat) ein stark durch S verunreinigtes Eisen lieferten, wie folgende Zusammenstellung ergibt:

S-Gehalt von Rohelektrolyteisen

aus Sulfatbädern	aus Chlorürbädern
%	%
0,0099	0,0028
0,0051	0,0029
0,0078	0,0024

Für genaue Untersuchungen mußte Müller daher das Eisen einer mehrmaligen Raffination unterziehen, wonach schließlich eine Gesamtverunreinigung von etwa 0,03 % resultierte. Jedoch war diese Reinigung mit einem Gewichtsverlust von 10 % verbunden.

4. Die Beeinflussung des Eisens durch Kohlenstoff.

Die Bedeutung, die dem Kohlenstoffgehalt des in der Technik gewonnenen Eisens inbezug auf dessen Eigenschaften und Verwendbarkeit zukommt, ist bekanntermaßen so außerordentlich groß, daß es im Rahmen der vorliegenden

12. Vgl. S. 5.

Arbeit als selbstverständlich erscheinen mußte, Untersuchungen darüber anzustellen, wie sich der Einfluß von Kohlenstoff auf das in nahezu absolutem Reinheitsgrade erhältliche Elektrolyteisen geltend machen würde.

Wie bei der Schwefelbehandlung galt es auch hier zunächst die Frage zu lösen, in welcher Form der Kohlenstoff am geeignetsten einzuführen sei. Nach den bisherigen Erfahrungen lag es natürlich nahe, ein kohlenstoffhaltiges Gas zu wählen, und zwar einen Kohlenwasserstoff, dessen Dissoziationserscheinungen bereits bekannt waren. Von den verschiedenen in Betracht kommenden Gasen erschien das Methan als der für die beabsichtigten Versuche geeignetste Kohlenwasserstoff und zwar aus folgenden Gründen: erstens ließ es sich verhältnismäßig leicht rein darstellen, zweitens war der Grad seiner Dissoziation bei verschiedenen Temperaturen nach den Arbeiten von M. Mayer und V. Altmayer[13] genau festgestellt worden und drittens enthielt es verhältnismäßig viel Wasserstoff im Molekül, ein Umstand, der nach den beim konz. Schwefelwasserstoff gemachten Erfahrungen sehr zweckmäßig erscheinen mußte.

Die Anordnung der Apparatur (s. Fig. 16) war im wesentlichen die gleiche wie bei den Schwefelwasserstoffversuchen, nur daß das Gas nacheinander 5 Waschflaschen passierte, von denen die ersten drei zur Absorption etwa vorhandenen Luftsauerstoffs mit alkalischer Hydrosulfitlösung, die vierte mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung zwecks Aufnahme von möglicherweise im Methan enthal-

13. Methangleichgewicht bei der Synthese aus bezw. dem Zerfall in C u. H in Gegenwart von Co und Ni, Ber. d. d. Chem. Ges. 40, II 2134.

tenem Kohlenoxyd und die letzte zum Trocknen des Gases mit konz. Schwefelsäure gefüllt waren.

Das Methan selbst wurde aus einem fein gepulverten Gemisch von 4 Teilen Natronkalk und 1 Teil Natriumacetat durch längeres Erhitzen in einer Retorte (Sandbad) dargestellt und (nachdem die Luft aus der Retorte vertrieben war) direkt in einen mit Wasser gefüllten Gasometer eingeleitet.

Nachdem dann in der üblichen Weise ein Untersuchungsstück präpariert worden war, wurde der erste Glühversuch mit dem reinen, frisch dargestellten Gas vorgenommen. Zunächst wurde das ganze System wieder evakuiert, dann behutsam der Gasstrom bis zum Ausgleich mit dem Atmosphärendruck durchgelassen und schließlich unter Einschaltung einer mit konz. Schwefelsäure als Sperrflüssigkeit gefüllten Waschflasche am Ende des Systems der Heizstrom angestellt. Sobald 1000° erreicht waren, wurde der Strom so reguliert, daß die Temperatur etwa 10 Min. konstant blieb, worauf der Ofen wieder abgekühlt wurde. Beim Herausnehmen des im Marquardtröhrchen befindlichen Eisens zeigte es sich, daß der Kohlenstoff in überreichlicher Menge abgeschieden war, denn alles war mit einer dichten Schicht Ruß bedeckt. Die Konzentration der Kohlenstoffmoleküle war also trotz des großen Wasserstoffgehaltes noch viel zu hoch und es mußte daher eine starke Verdünnung des Methans mit Wasserstoff zwecks Erreichung einer möglichst geringen Kohlenstoffausscheidung vorgenommen werden. Da die Dissoziation des CH_4 in C und H bei der angewandten Temperatur von etwas über 1000° praktisch vollständig war, (nach Mayer und Altmayer sind bei 850° nur noch 1,59% CH_4 unzersetzt) erschien es ratsam, ein Gas-

gemisch von 99% H und 1% CH_4 zu verwenden, von dem eine Abscheidung amorphen Kohlenstoffs nicht mehr zu erwarten war. Nachdem ein derartiges Gasgemisch in einem anderen Gasometer hergestellt worden war, wurden die Glühversuche in gleicher Weise mit einem neu präparierten Eisen wiederholt. Es zeigte sich indessen von vornherein eine anfangs geringe, später immer größer werdende Abscheidung von Graphitplättchen, die unter dem Mikroskop auf dem Eisen wie aufgestreut erschienen. Da hierdurch erwiesen war, daß der Kohlenstoff sich zum größten Teil wiederum mechanisch auf dem Eisen abgeschieden hatte — was auch aus den Magnetisierungskurven an dem Wiederaufsteigen der Induktion bei der gleichen Höchstfeldstärke ($\mathfrak{H} = 99$) hervorging, — mußten diese Versuche abermals abgebrochen werden. Der Grund für die Ausscheidung des Kohlenstoffs in Graphitform war die zu hoch angewandte Glühtemperatur, die daher für die nächsten Versuche auf zunächst 800° beschränkt und erst allmählich, da keinerlei Gewichtszunahme festgestellt werden konnte, bis auf 970° und 990° gesteigert wurde. Nach längeren vergeblichen Bemühungen gelang es also schließlich, die erste einwandfreie Kohlenstoffabscheidung auf dem Eisen in Form deutlich erkennbarer Karbidfiguren bei Innehaltung einer Temperatur von 970°—990° während einer halben Stunde und von einem Gasgemisch mit 10% CH_4 zu erhalten. Die weiteren Versuche unter denselben Bedingungen ergaben eine gleichmäßige Veränderung der magnetischen Eigenschaften, sowie einen langsam zunehmenden Prozentgehalt an C, wobei das anfangs weiß glänzende Eisen allmählich immer mehr eine stumpf-graue Farbe angenommen hatte

und an seiner Oberfläche durchweg zum Karbid geworden war. Auch einige Graphitkristalle hatten sich inzwischen wieder eingefunden, die für die Berechnung des Prozentgehaltes zweifellos sehr ins Gewicht gefallen sind und aller Wahrscheinlichkeit nach — wie aus der Betrachtung der einzelnen Kurven noch hervorgehoben wird — zu nicht ganz richtigen Angaben des Prozentgehaltes an chemisch gebundenem Kohlenstoff geführt haben. Da nach dem Auftreten der Graphitkristalle einwandfreie Ergebnisse nicht mehr zu erwarten waren, wurden die Versuche abgebrochen.

Betrachten wir nun zunächst wieder die in Fig. 17 zusammengestellten Magnetisierungskurven, so ist auf den ersten Blick ein ganz enormer Unterschied im Vergleich zu den entsprechenden bei der Sauerstoff- und Schwefelbehandlung erhaltenen Kurven (Fig. 8 u. 13) wahrzunehmen. Während bei letzteren beiden mit zunehmendem Prozentgehalt ein ganz allmähliches Anwachsen des Inhaltes der Hysteresis-Schleifen (beim Sauerstoff noch deutlicher als beim Schwefel) zu bemerken ist, läßt das Kohlenstoffkurvenbild geradezu ein Emporschnellen dieser Erscheinung erkennen, so daß sich bereits die ersterhaltene Kurve, einem Gehalt von nur 0,58 % C entsprechend, stark dem bei etwa 1,37 % erhaltenen Maximum des Schleifeninhaltes nähert. Die weiteren Kurven von 1,37, 2,07, 2,43 und 2,76 % C weichen ihrer Gestalt nach nur wenig von der ersterhaltenen (bei 0,58 %) ab, da die Werte für die Koerzitivkraft im Vergleich mit dem Verhältnis von Kurve a : b (s. Fig. 17) wenig, die der Remanenz fast garnicht verändert sind. Dieser auffallende Unterschied in der Wirkung des Kohlenstoffs auf Eisen im Vergleich mit Sauerstoff und Schwefel — wie er

aus dieser oberflächlichen Betrachtung der zusammengestellten Kurven bereits erkennbar ist — tritt bei der Besichtigung der Sonderkurven für die Induktion größter Feldstärke ($\mathfrak{H} = 99$), Remanenz, Koerzitivkraft und Permeabilität noch viel deutlicher in die Erscheinung.

Aus der in Fig. 18a dargestellten Kurve für die Höchstinduktion und Prozente C ersieht man zunächst wieder, daß mit zunehmendem Prozentgehalt ein Sinken der Werte stattfindet. Hierbei muß nun erwähnt werden, daß der für 2,07 % C erhaltene Kurvenpunkt zweifellos aus falscher Voraussetzung berechnet ist und daher ein unrichtiges Bild von dem wirklichen Verlauf der Kurve hervorgerufen hat. Da nämlich die Kurvenwerte dieses Punktes mit denen des bei 1,37 % C erhaltenen nahezu völlig übereinstimmen, muß gefolgert werden, daß eine Aufnahme von chemisch gebundenem, also magnetisch wirksamem Kohlenstoff nicht stattgefunden haben kann. Nun sind nach der zum Punkt 2,07 % führenden Operation unter dem Mikroskop schwarze, ihrer Gestalt nach undefinierbare, in winzig kleinen Klümpchen auftretende Gebilde auf der Oberfläche des Eisens sichtbar geworden, die offenbar nichts weiter, als mechanisch im Eisen befindlicher Kohlenstoff waren. Wenn daher wohl eine Gewichtszunahme beim Untersuchungsstück festgestellt werden konnte, so brauchte der Prozentgehalt des chemisch gebundenen Kohlenstoffs keineswegs gestiegen zu sein, und dies ist wahrscheinlich auch der Fall gewesen. Die Ursache für die Abscheidung von Kohlenstoff in freiem Zustande ist jedenfalls in der etwas reichlich hoch gehaltenen Temperatur (es wurde bis auf 990° geglüht) zu suchen, denn nach dem folgenden Versuch, bei dem die

Temperatur nur bis auf 970° gehalten wurde, war eine Vermehrung der schwarzen Gebilde nicht wahrzunehmen, wohl aber erschienen die typischen Karbidfiguren deutlicher ausgeprägt, außerdem war aber auch die Induktion für die höchste Feldstärke wieder merklich zurückgegangen.

Nach dem eben Gesagten erscheint es daher für die Richtigkeit der Kurve gerechtfertigt, eine parallele Verschiebung der die Punkte 2,07 % und 2,43 % verbindenden Graden nach links bis zu 1,5 % bezw. 1,86 % vorzunehmen, so daß die Verlängerung der die ersten drei Punkte verbindenden Linie mit jener zusammenfällt und somit ein annähernd geradliniges, also nur in sehr schwacher Krümmung verlaufendes Sinken der Induktion erkennbar wird. Nach der erwähnten Ueberlegung ist dieser Verlauf der Kurve durchaus wahrscheinlich und steht dann außerdem mit den Erfahrungen beim Sauerstoff und Schwefel in voller Uebereinstimmung.

Nach dieser mehr das Aeußere der Kurve angehenden Betrachtung ist vor allem darauf hinzuweisen, daß das Sinken der Induktionswerte bei weitem schneller erfolgt, als bei den entsprechenden Kurven für O und S. Bei genauerer Prüfung erkennt man nämlich, daß von diesen drei Elementen der Schwefel am wenigsten, der Kohlenstoff dagegen am meisten Einfluß auf das Zurückgehen der Induktionswerte, wie auf die magnetische Veränderung des Eisens überhaupt ausübt. Berechnet man z. B. die absoluten Einheiten, um die die maximale Induktion bis zum Gehalt von 1,75 % der zugeführten Elemente beim Eisen zurückgeht, so erhält man folgende in Tabelle 11 zusammengestellten Werte. Der Uebersicht halber ist das zwischen O und S bei höherem

Prozentgehalt deutlicher werdende Verhältnis für 17 % hinzugefügt:

Tabelle 11.

	S	O	C
Verlust an absol. Einheiten bis zu 1,7 %	798,9	684,7	5706,2
Verlust an absol. Einheiten bis zu 17,0 %	8217,0	12211,4	—

Aus der oberen Zahlenreihe ersieht man also, daß der Kohlenstoff bezüglich seiner verändernden Wirkung hinsichtlich der Induktion den beiden anderen Elementen bedeutend überlegen ist. Recht anschaulich tritt diese Tatsache auch in der Zusammenstellung der drei Kurven hervor, wie aus Fig. 18a zu ersehen ist.

Ebenso auffällig macht sich die intensive Einwirkung des Kohlenstoffs bei den Kurven für maximale Permeabilität, Remanenz und Koerzitivkraft bemerkbar.

Die maximale Permeabilität fällt, wie Fig. 18b erkennen läßt, bis zu 0,5 % sehr steil ab, und zwar um rund 1500 absolute Einheiten, also um mehr als drei Viertel des ursprünglichen Wertes. Der weitere Verlauf ist merklich flacher, so daß also auch hier wieder, wie bei den entsprechenden Kurven für O und S, keineswegs ein geradliniger Rückgang stattfindet.

Recht deutlich ist die Einwirkung des Kohlenstoffs auch aus den Permeabilitätskurven in Fig. 18c zu erkennen, insbesondere der erhebliche Unterschied beim Sprung von 0,0% C auf nur 0,58 %.

Die für 2,43% — bezw. richtiger für 1,86% (vgl. S. 65)

— gezeichnete Kurve verläuft, wie man sieht, unmittelbar unter der vorhergehenden, die folgende dagegen mit 2,76 %, die der Deutlichkeit halber gestrichelt gezeichnet ist, zeigt schon wieder ein Ansteigen der Werte. Jedoch sei hier ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß bei der für 2,76 % erhaltenen Hysteresisschleife überhaupt wieder ein Besserwerden der magnetischen Eigenschaften des Eisens, also auch ein Wiederansteigen der Induktionswerte festgestellt werden konnte, so daß in Anbetracht der außerdem bemerkbaren Graphitbildungen zweifellos ein Auskristallisieren des bereits eingeführten Kohlenstoffes begonnen, mit anderen Worten eine Wiederanreicherung an reinem, nicht mehr als Karbid gebundenen Eisen stattgefunden hatte. Die gestrichelte Kurve gibt daher offenbar nicht den Verlauf der Permeabilität für 2,76 % [bezw. 2,19 % (vgl. S. 65)] an, sondern zeigt, daß gerade die Grenze überschritten ist, bis zu der es möglich ist, den Kohlenstoff auf die hier angegebene Weise in kompaktes Eisen unter Karbidbildung einzuführen.

Bei der Remanenzkurve (Fig. 19) erkennen wir, analog den oben erwähnten Erscheinungen, ein rapides Ansteigen der Werte, so daß bereits bei etwa 0,5 % C das Maximum erreicht wird, dem ein etwas sanfterer Abstieg des Astes folgt.

Aus dem Verlauf der zum Vergleich mitgezeichneten Remanenzkurven für O und S kann man schon die ganz enorme Abweichung der Kohlenstoffkurve ohne weiteres ersehen. Während jene in kaum merklicher Steigung ihrem Maximum zustreben und die Remanenz für O bis 0,5 % um 63,91, die für S um 29,67 absol. Einheiten zugenommen haben, beträgt diese Zahl bei der Kohlenstoffkurve 6451,87. Weiter ergibt ein Vergleich, daß die Remanenzkurve für S

am flachsten, die für C am stärksten gekrümmt verlaufen, und dieses im Gegensatz zu den beiden anderen Kurven so schnelle Absteigen des Astes ist insofern von großer Bedeutung, als dadurch eine wichtige Schlußfolgerung bezüglich der sich bildenden Eisenverbindung hergeleitet werden kann. Wenn man nämlich unter Berücksichtigung der bei der Induktionskurve gemachten Ausführungen wieder die parallele Verschiebung der beiden letzten Kurvenpunkte (für 2,07 % und 2,43 %) nach links vornimmt, so daß der 2,07 % angebende Punkt unmittelbar hinter dem drittletzten zu liegen kommt und hier bei 1,4 % C zweifellos seine richtige Lage hat, so ergibt die Verbindungslinie der drei letzten Punkte, den in Fig. 16 gezeichneten absteigenden Ast der Kurve, dessen Verlängerung die Abszissenachse in dem etwa 9,7 % C angebenden Punkte schneidet.

Diese Erscheinung ist deshalb sehr bemerkenswert, weil sie auf die Bildung des Karbids Fe_3C mit 9,7 % C hinweist, das bereits im Meteoreisen von Niakornak von Forchhammer nachgewiesen und als Kohenit bezeichnet worden ist. Die Wahrscheinlichkeit für die Bildung eines solchen Karbids nach längerem Erhitzen von kohlenstoffreichen Eisensorten auf 930—950 ° ist auch durch die Arbeiten von Karl Benediks[14] sehr groß geworden, der einige für das Auftreten von Fe_3C sprechende Erscheinungen beobachtet hat. Da nun bei den hier beschriebenen Versuchen ein Eisenstück wiederholt der Einwirkung von ganz fein verteiltem Kohlenstoff bei annähernd derselben Temperatur, wie sie Benediks angibt, aus-

14. A. von Jüptner, Natur und Verhalten der Eisenkarbide, Ber. d. deutschen chem. Ges. 39, III 2382.

gesetzt worden war, so hat die Vermutung, daß es sich hier um dieselben Resultate handelt, jedenfalls sehr viel Wahrscheinlichkeit für sich.

Betrachten wir nunmehr noch die Koerzitivkraftkurve (Fig. 19), so fällt auch hier wieder das außerordentlich schnelle Ansteigen der Werte auf, was indessen nach den Erscheinungen bei den anderen Kohlenstoffkurven nicht anders zu erwarten ist. Die zum Vergleich mitgezeichneten Koerzitivkraftkurven für O und S ergeben mit jener ein ganz ähnliches Bild, wie wir es bei der Remanenz bereits gesehen haben. Merkwürdig ist allerdings die Tatsache, daß die Kurve schon bei etwa 1,25 % Kohlenstoff ihr Maximum erreicht und von da ab in schwacher Krümmung abzusteigen scheint. Beim O bemerkten wir ein Anwachsen der Werte (unter entgegengesetzt verlaufender Krümmung) bis unmittelbar vor den Sättigungspunkt des Eisens; beim S verlief die Kurve (soweit sie feststellbar war) in schwachem Bogen aufwärts, so daß ihre mögliche Umkehr jedenfalls kaum vor der Hälfte des für FeS_2 erforderlichen Prozentgehaltes (53,4 % S) liegen konnte; beim Kohlenstoff schließlich rückt der Punkt der Umkehr noch weiter nach vorn, wobei noch zu bemerken ist, daß das Maximum der Koerzitivkraft bei O und C praktisch gleich groß ist — es beträgt bei beiden etwa 12,54 absol. Einheiten — während es beim Schwefel (der Schätzung nach) wenig mehr als 1,1 absol. Einheiten erreichen kann. Erwähnt sei noch, daß auch die Koerzitivkraftkurve beim Kohlenstoff sich in einer Weise abwärts bewegt, daß ihre in demselben Sinne fortgeführte Verlängerung ebenso wie die Remanenzkurve die Abszissenachse un-

gefähr in dem 9,7 % C anzeigenden, also dem Karbid Fe_2C entsprechenden Punkte schneidet.

Ueber die äußerlich zur Geltung kommende Einwirkung des Kohlenstoffs auf das Eisen ist noch zu sagen, daß das Untersuchungsstück gleich nach dem Glühen seinen anfangs schön silberweißen Metallglanz eingebüßt und ein stumpf-hellgraues Aussehen angenommen hatte, das mit jedem weiteren Versuch dunkler wurde. Die Oberfläche war nach den mikroskopischen Beobachtungen mit immer zahlreicher auftretenden und deutlicher ausgeprägten Karbidbildungen bedeckt, deren charakteristische Formen etwa das Aussehen hatten, wie es in Fig. 20 wiedergegeben ist.

Zur Prüfung auf Karbid wurde nach Beendigung der Versuche ein Stückchen des Untersuchungsobjektes in einem Reagenzglas mit verdünnter HCl behandelt, wobei ein unangenehmer, für Kohlenwasserstoffe typischer Geruch deutlich wahrgenommen werden konnte. Ein gleichzeitig in HCl gelöstes Stück reines Eisen ließ durch den entwickelten reinen Wasserstoff den Unterschied im Geruch der beiden Gase ohne weiteres hervortreten.

Im Anschluß hieran sei noch erwähnt, daß von F. Fischer und G. Kramer Versuche darüber angestellt worden sind, ob Kohlenstoff schon bei der elektrolytischen Darstellung des Eisens in das Metall hineingelangen würde, wenn der Elektrolyt Ameisensäure oder Weinsäure enthielt. Die mit solchem Eisen angestellten magnetischen Messungen ergaben bisher nicht den geringsten Anhalt für das Vorhandensein von Kohlenstoff in Form von Karbid, da die erhaltenen Kurven durchaus mit denen des hier besprochenen reinen Eisens übereinstimmten.

Nähere Angaben hierüber werden später von den Genannten veröffentlicht werden.

5. Der Einfluß von Stickstoff.

Zur selben Zeit, in der die oben beschriebenen Arbeiten im Gange waren, wurden von Franz Fischer und Edward B. Maxted, wie wir schon früher erwähnt haben, Untersuchungen über den Einfluß von Stickstoff auf verschiedene Metalle, unter anderem auch auf Eisen angestellt. Da bezüglich des letzteren ebenfalls Fischersches Elektrolyteisen als Material angewandt wurde, so dürfte es angebracht sein, im folgenden noch kurz einiges über die erhaltenen Resultate mitzuteilen.

Es war im Anfang schon erwähnt worden (S. 38), daß der Stickstoff als freies Gas, demzufolge auch in Form von Luftstickstoff, nicht die geringste Aenderung der chemischen und magnetischen Eigenschaften des Eisens herbeizuführen imstande ist. Durchaus anders dagegen ist sein Verhalten, wenn er in statu nascendi zur Wirkung kommt. In diesem Falle vermag er unter geeigneten Bedingungen mit Metallen Nitride zu bilden, und dementsprechend auch Veränderungen in der magnetischen Beschaffenheit der ferromagnetischen Elemente wie Fe, Co und Ni hervorzurufen.

Die von F. Fischer und Maxted zur Einwirkung auf Elektrolyteisen benutzte Stickstoffverbindung, durch deren Dissoziation der freiwerdende Stickstoff reagieren sollte, war reines Ammoniakgas, das unter bestimmten Bedingungen über das zur Rotglut erhitzte Eisen geleitet wurde und hierbei teilweise in N und H zerfiel. Die einzelnen Operationen wurden in derselben Weise durchgeführt, wie sie im Vor-

stehenden für Sauerstoff, Schwefel und Kohlenstoff bereits besprochen worden sind, so daß also im ganzen 7 Hysteresiskurven aufgenommen werden konnten, deren letzte einem Gehalt von 8,2 % Stickstoff entsprach. Weitere Nitrierungsversuche hatten eine derartige mechanische Verschlechterung des Untersuchungsstückes zur Folge, daß eine magnetische Messung als nicht mehr einwandfrei erscheinen mußte. Die erhaltenen 8,2 % Stickstoff genügten indessen vollauf, um ein deutliches Bild von der Veränderung der magnetischen Eigenschaften des Eisens zu geben.

Wie aus Fig. 21 hervorgeht, sinkt die Induktion größter Feldstärke so gut wie geradlinig mit steigendem Prozentgehalt, ganz analog den Erscheinungen bei Sauerstoff, Schwefel und Kohlenstoff. Der Verlust an absol. Einheiten beträgt bis zu einem Gehalt von 8 % N 15500.

Die Remanenz erreicht bereits bei etwa 0,5 % ihr Maximum, wobei sie um 6350 absol. Einheiten zunimmt, und steigt hierauf ganz allmählich ab, so daß sie bis zu 8 % nur um 4000 absol. Einheiten sinkt.

Die Koerzitivkraft endlich (s. Fig. 22) steigt wiederum annähernd geradlinig aufwärts und durchmißt bis zu 8 % N ein Gebiet von etwa 18,65 absol. Einheiten.

Vergleicht man diese Erscheinungen mit den früher bei Sauerstoff, Schwefel und Kohlenstoff besprochenen, so ergibt sich bezüglich der Höchstinduktion, daß sie ziemlich in gleicher Weise zurückgeht, wie dies beim Kohlenstoff der Fall war.

Die Abnahme der Werte bei Sauerstoff und Schwefel ist jedenfalls bedeutend geringer, wie aus folgender Zusammenstellung deutlich zu ersehen ist:

Tabelle 12.

	O	S	C	N
Verlust an absol. Einheiten bis zu 1,7 %	684,7	798,9	5706.2	3800,0
Verlust an absol. Einheiten bis zu 8 %	4788,0	4100,0	15700,0 (schätzungsweise)	15500,0

Auch das Verhalten der Remanenz erinnert vollständig an dasjenige beim Kohlenstoff, wo wir ebenfalls ein Maximum der Werte bereits bei 0,5 % feststellen konnten; außerdem stimmen letztere auch numerisch fast vollkommen überein und unterscheiden sich ihrerseits wesentlich von den Maximalwerten, die beim Sauerstoff und Schwefel erhalten worden sind, wie nachstehende Tabelle zeigt:

Tabelle 13.

	O bei 20 %	S bei 8 %	C bei 0, 5%	N bei 0,5 %
Maximale Zunahme der Remanenz	1004,3	410,85	6451,87	6350,0

Die Koerzitivkraftkurve endlich hält in ihrem Verlauf ungefähr die Mitte zwischen den entsprechenden Kurven für Sauerstoff und Schwefel einerseits und Kohlenstoff andererseits. Sie steigt, wie Fig. 22 erkennen läßt, annähernd gleichmäßig an, ohne bis zu 8 % ein Maximum zu zeigen, so daß die vorher erwähnte Aehnlichkeit mit den Kohlenstoffkurven hierfür nicht zutrifft. Wie schon oben erwähnt, wächst sie bis zu 8 % um 18,65 absol. Einheiten und überragt hierdurch noch bei weitem die entsprechenden Kurven für Sauerstoff

und Kohlenstoff, deren Maximum 12,54 absol. Einheiten betrug.

Die mechanische Einwirkung des Stickstoffs äußert sich in ganz ähnlicher Weise wie bei den vorher besprochenen Elementen. Das Eisen verändert allmählich seine ursprüngliche Form, indem es sich krümmt und zusammensintert. Es wird ferner äußerst brüchig und daher gegen mechanische Beeinflussung empfindlich, ähnlich wie es bei dem mit Kathodenwasserstoff beladenen Material der Fall ist.

Ueberblicken wir noch einmal die Ergebnisse aus den Versuchen mit Wasserstoff, Sauerstoff, Schwefel, Kohlenstoff und Stickstoff, so erkennen wir, daß die einzelnen Elemente das Eisen in ganz verschiedener Weise äußerlich sowohl, wie auch magnetisch beeinflussen. Die stärkste Korrosionswirkung bemerkten wir bei der Schwefelbehandlung, durch die das Metall allmählich in ein vollständig mürbes und gegen mechanische Erschütterung äußerst empfindliches Produkt umgewandelt worden war, während sich die Veränderung der magnetischen Größen verhältnismäßig langsam und in geringem Umfange vollzogen hatte.

Aehnlich waren die Erscheinungen bei der kathodischen Wirkung des Wasserstoffs auf ungeglühtes Eisen. Auch hier zeigte sich die mechanische Einwirkung so heftig, daß wegen der damit verbundenen Lockerung des Materials eine magnetische Veränderung nur in geringem Umfange stattfinden konnte. Der zuerst angewandte elementare Wasserstoff dagegen hatte nicht den geringsten Einfluß gezeigt, weder in magnetischer, noch in mechanischer Beziehung.

Ebenso wenig war durch Säurebeizung irgendwie eine Veränderung in dem Eisen eingetreten.

Ein wenig anders verhielt es sich mit der Wirkung des Sauerstoffs. Wenn das Eisen auch spröde und gegen mechanischen Stoß empfindlich geworden war, so zeigte sich eine gewisse Zähigkeit doch immer noch dadurch, daß es seine äußere Form durch die lange Versuchsreihe (Oxydation und Reduktion) hindurch vollständig beibehalten hatte, ohne an irgendeiner Stelle von selbst abzublättern. In magnetischer Hinsicht waren die Veränderungen jedenfalls bedeutend stärker als bei der Behandlung mit Schwefel.

Der Stickstoff ließ in mechanischer Hinsicht ungefähr dieselbe Wirkung auf das Eisen erkennen, wie der Sauerstoff. Das Material wurde allmählich hart und spröde, verblieb aber in zusammenhängender Form. Ein von selbst eintretendes Abblättern und Abbröckeln, wie es bei der Schwefeleinwirkung beobachtet werden konnte, zeigte sich hier nicht. Erst bei der geringsten Außerachtlassung der sorgfältigen Handhabung war die Brüchigkeit des Eisens wahrzunehmen. In magnetischer Beziehung konnte im Vergleich mit den Resultaten beim O und S eine ganz erheblich kräftigere Beeinflussung festgestellt werden.

Bezüglich des Kohlenstoffs endlich ist der Vergleich insofern nicht ganz anwendbar, als überhaupt kaum 2% davon eingeführt werden konnten; indessen ist es ja bekannt, daß kohlenstoffreiches Eisen ebenfalls hart und brüchig ist, wenn auch wiederum nicht in dem Maße, wie sauerstoff- oder schwefelhaltiges Eisen. Die aufgenommenen 2 % C haben jedenfalls das Eisen kaum irgendwie mechanisch verändert, dagegen haben sie zum Unterschied von den Wirkungen des

Sauerstoffs und Schwefels bereits eine ganz außerordentliche Umgestaltung der magnetischen Eigenschaften des Eisens hervorgerufen, derart, daß Koerzitivkraft und Remanenz schon in den Bereich ihres Maximums gebracht worden sind, was bei Schwefel und Sauerstoff erst mit viel höherem Prozentgehalt erreicht wird.

Hervorzuheben ist an dieser Stelle nochmals, daß die erhaltenen Ergebnisse um so interessanter sind, als das benutzte Eisenmaterial den höchsten Reinheitsgrad besaß, den man bisher beim Eisen zu erreichen imstande war. Die besprochenen magnetischen Erscheinungen sind daher als der reinste Ausdruck desjenigen Einflusses anzusehen, den die als Verunreinigungen eingeführten Elemente H, O, S, C und N in Wirklichkeit auszuüben fähig sind. Es ist klar, daß eine Kombination solcher Einzelverunreinigungen in mannigfacher Variation die verschiedenartigsten Veränderungen der Resultate hervorbringen muß, und es dürfte daher für spätere Untersuchungen lehrreich sein, zunächst die Einzelwirkungen noch einiger weiterer Elemente wie As, Sb, P usw. auf reines Eisen zu studieren, um nachher zu erfahren, wie die Einführung eines zweiten oder dritten Elementes ändernd auf die zuerst erhaltenen chemischen und magnetischen Eigenschaften einwirken würde.

Zusammenfassung.

A. Einleitung.

1. Es wird ein neues von Franz Fischer aufgefundenes Verfahren zur Darstellung reinsten Elektrolyteisens mitgeteilt.

2. Es wird die gesamte Apparatur zur magnetischen Messung und deren Eichung beschrieben, sowie die Berechnung der absoluten Werte auseinandergesetzt.

B. Vorversuche.

3. Versuche über abgeänderte Lage und Form der Untersuchungsstücke ergeben keine praktischen Verschiedenheiten.

4. Durch Ausglühen im Vakuum werden Koerzitivkraft und Remanenz äußerst gering, und kleine Verschiedenheiten der einzelnen von derselben Platte stammenden Untersuchungsstücke verschwinden oder werden auf ein Minimum reduziert.

5. Es wird bewiesen, daß die magnetische Härte des ausgeglühten Eisens unabhängig von der Dauer des Ausglühens ist, daß sie aber mit steigender Temperatur abnimmt.

6. Geringe mechanische Beeinflussung des frisch ausgeglühten Materials hat eine erhebliche Steigerung der Remanenz und Koerzitivkraft zur Folge.

C. Hauptversuche mit Fremdstoffen.

7. Eingehende Untersuchungen über die Einführung von Fremdstoffen zeigen folgende Resultate:

a) Wasserstoff wirkt nur bei kathodischer Beladung auf ungeglühtes Eisen und verändert es mechanisch stark, magnetisch dagegen unmerklich.

b) Sauerstoff bringt die magnetischen Eigenschaften des Eisens allmählich zum Verschwinden, und zwar vollständig, wenn das Material dem Oxyd Fe_2O_3 entspricht, auch mechanisch greift er das Eisen stark an, wenn auch das Untersuchungsstück bei vorsichtiger Behandlung seine ursprüngliche Form im großen und ganzen bewahrt.

c) Schwefel wirkt weniger stark in magnetischer, ganz erheblich dagegen in mechanischer Hinsicht.

d) Kohlenstoff beeinflußt das Eisen magnetisch am stärksten von den hier besprochenen Elementen. Die Versuchsmethode erlaubte nicht, einen höheren Gehalt als etwa 2 % C im Eisen zu erreichen, so daß über mechanische Einwirkung nichts Genaueres festgestellt werden konnte.

e) Stickstoff (nach F. Fischer und E. Maxted) steht hinsichtlich seiner magnetischen Wirkung zwischen Sauerstoff und Kohlenstoff. Mechanisch beeinflußt er das Eisen etwa ebenso wie Kathodenwasserstoff.

Der experimentelle Teil dieser Arbeit wurde von mir im chemischen Institut der Universität ausgeführt, und zwar von Oktober 1909 bis Februar 1911.

Herrn Prof. Dr. Franz Fischer, der mir die Anregung zu dieser Arbeit gegeben und mich jederzeit mit Rat und Tat dabei unterstützt hat, möchte ich an dieser Stelle noch meinen aufrichtigsten Dank aussprechen.

Ebenso bin ich Herrn Prof. Dr. von Bayer zu großem Dank verpflichtet für die freundliche Unterstützung, die er mir bei der Eichung des Magnetometers gewährt hat, sowie Herrn Dr. Thiele für seine bereitwillige Hilfeleistung bei der Einrichtung der gesamten magnetischen Apparatur.

Lebenslauf.

Ich, Adolf Holtz, wurde am 31. Mai 1885 zu Merbitz (Saalkreis) in der Provinz Sachsen als Sohn des Zuckerfabrikdirektors Adolf Holtz und seiner Ehefrau Alma, geb. Müns, geboren. Meinen ersten Unterricht erhielt ich in der Dorfschule zu Alleringersleben (Provinz Sachsen), wohin mein Vater inzwischen übergesiedelt war. Noch in demselben Jahr übernahm mein Vater die Leitung der Zuckerfabrik zu Münsterberg in Schlesien, wo ich das mit einer Elementarschule verbundene Lehrerseminar besuchte. Im Alter von 11 Jahren kam ich auf das Gymnasium zu Strehlen in Schlesien und von dort nach 4 Jahren auf die Oberrealschule zu Breslau, wo ich die Obertertia und Untersekunda besuchte. Als mein Vater im Jahre 1902 starb, verzog meine Mutter nach Stralsund, wo ich in das Realgymnasium aufgenommen wurde. Im Jahre 1906 bestand ich daselbst das Abiturientenexamen und begann meine Universitätsstudien als Student der Chemie in Tübingen. Nach 3 Semestern bezog ich im Oktober 1907 die Universität Berlin, wo ich ohne Unterbrechung meine Studien fortsetzte. Nachdem ich im Dezember 1909 das chemische Verbandsexamen bestanden hatte, erhielt ich von Herrn Prof. Dr. Franz Fischer folgendes Thema zu einer Doktorarbeit: „Ueber den Einfluß von Fremdstoffen auf Elektrolyteisen und seine magnetischen Eigenschaften". Die Arbeit wurde im chemischen Institut der Universität ausgeführt und mit Ende des W. S. 1910/11 abgeschlossen. Die Promotionsprüfung bestand ich am 31. Juli 1911. Während meiner Studienzeit belegte ich folgende Vorlesungen:

a) in Tübingen bei den Herren Proff. Drr. Wislicenus, Bülow, Wedekind;

b) in Berlin bei den Herren Proff. Drr. E. Fischer, Stock, Diels, Rubens, Wichelhaus, F. Fischer, Gabriel, Pschorr, Nernst, van 't Hoff, Löb, Spiegel, Riehl und Weinstein.

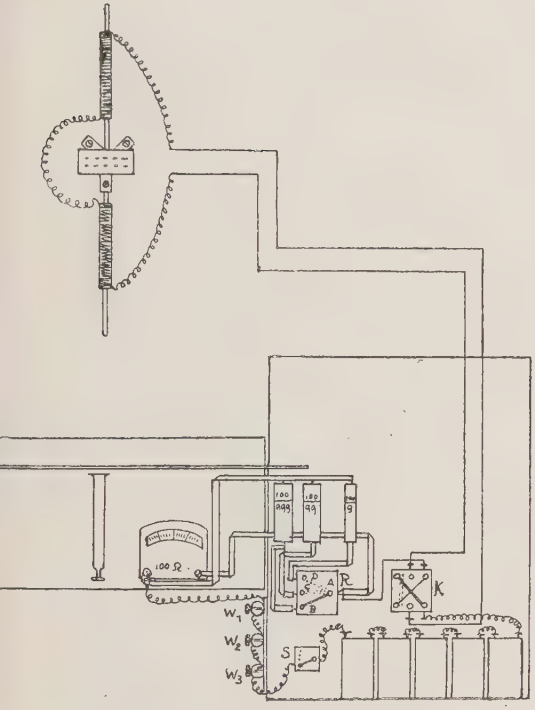


Fig. 1.

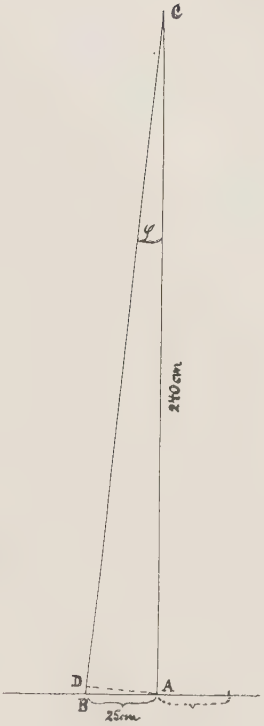


Fig. 2.

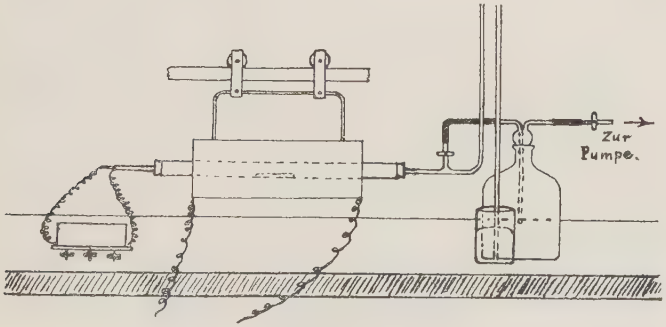


Fig. 3.

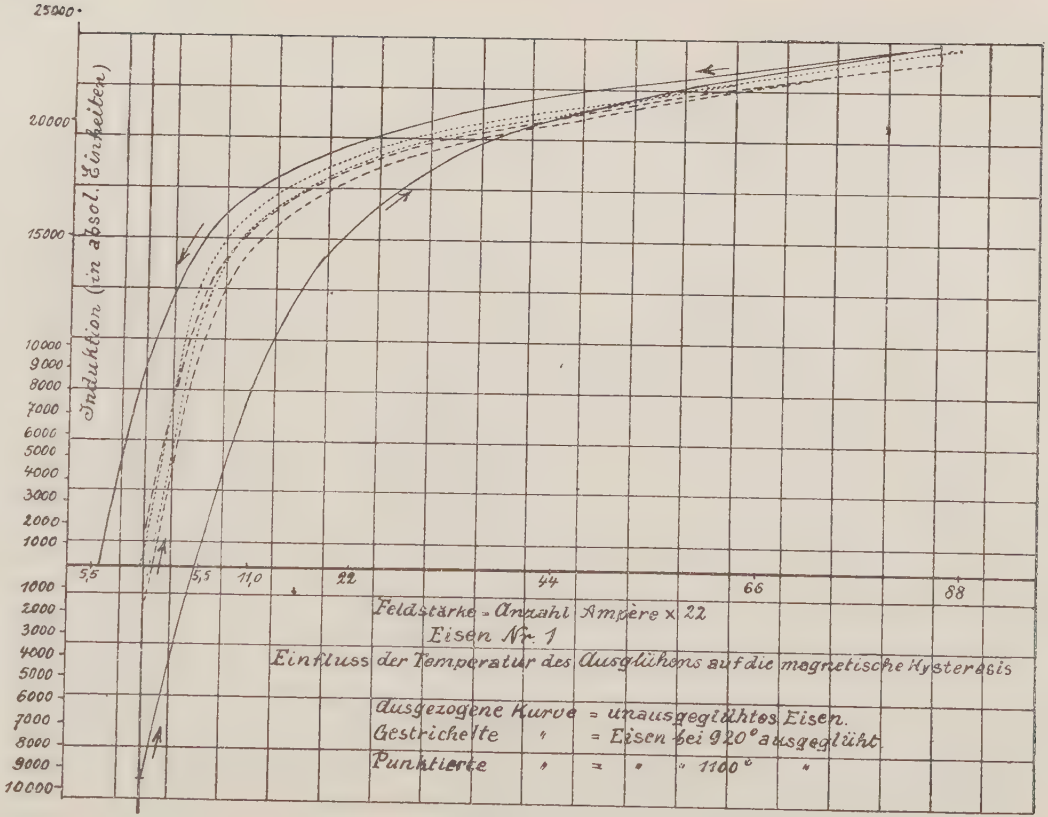

Induktion (in absol. Einheiten)
25000
20000
15000
10000
9000
8000
7000
6000
5000
4000
3000
2000
1000
5,5
5,5
11,0
22
44
66
88
Feldstärke = Anzahl Ampère x 22
Eisen Nr. 1
Einfluss der Temperatur des Ausglühens auf die magnetische Hysteresis
Ausgezogene Kurve = unausgeglühtes Eisen.
Gestrichelte " = Eisen bei 920° ausgeglüht.
Punktierte " = " " 1100° "

Fig. 4a.

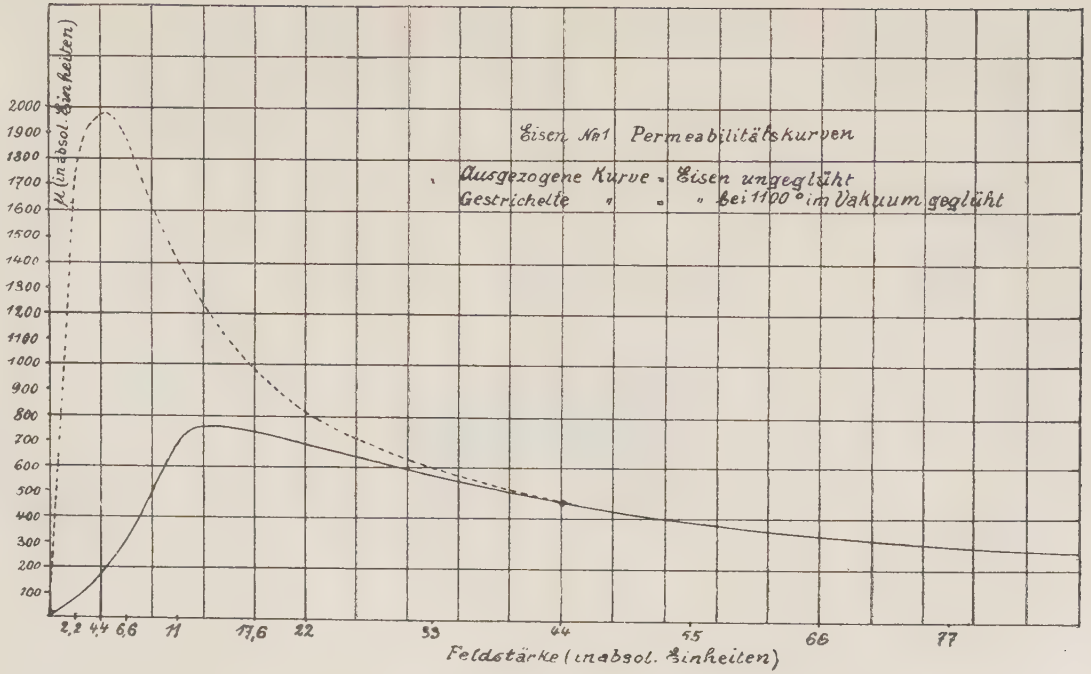

Eisen №1 Permeabilitätskurven
Ausgezogene Kurve = Eisen ungeglüht
Gestrichelte " = " bei 1100° im Vakuum geglüht
μ (in absol. Einheiten)
2000
1900
1800
1700
1600
1500
1400
1300
1200
1100
1000
900
800
700
600
500
400
300
200
100
2,2
4,4
6,6
11
17,6
22
33
44
55
66
77
Feldstärke (in absol. Einheiten)

Fig. 4b.

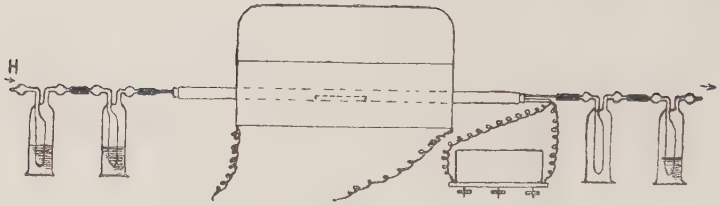


Fig. 5.

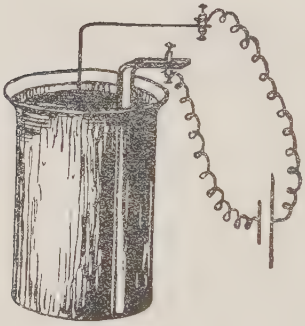


Fig. 6.

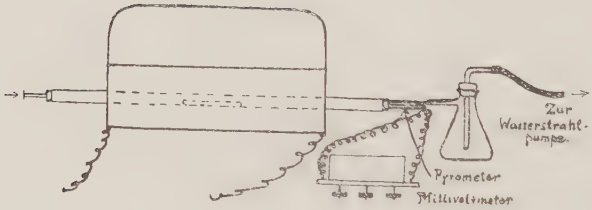


Fig. 7.

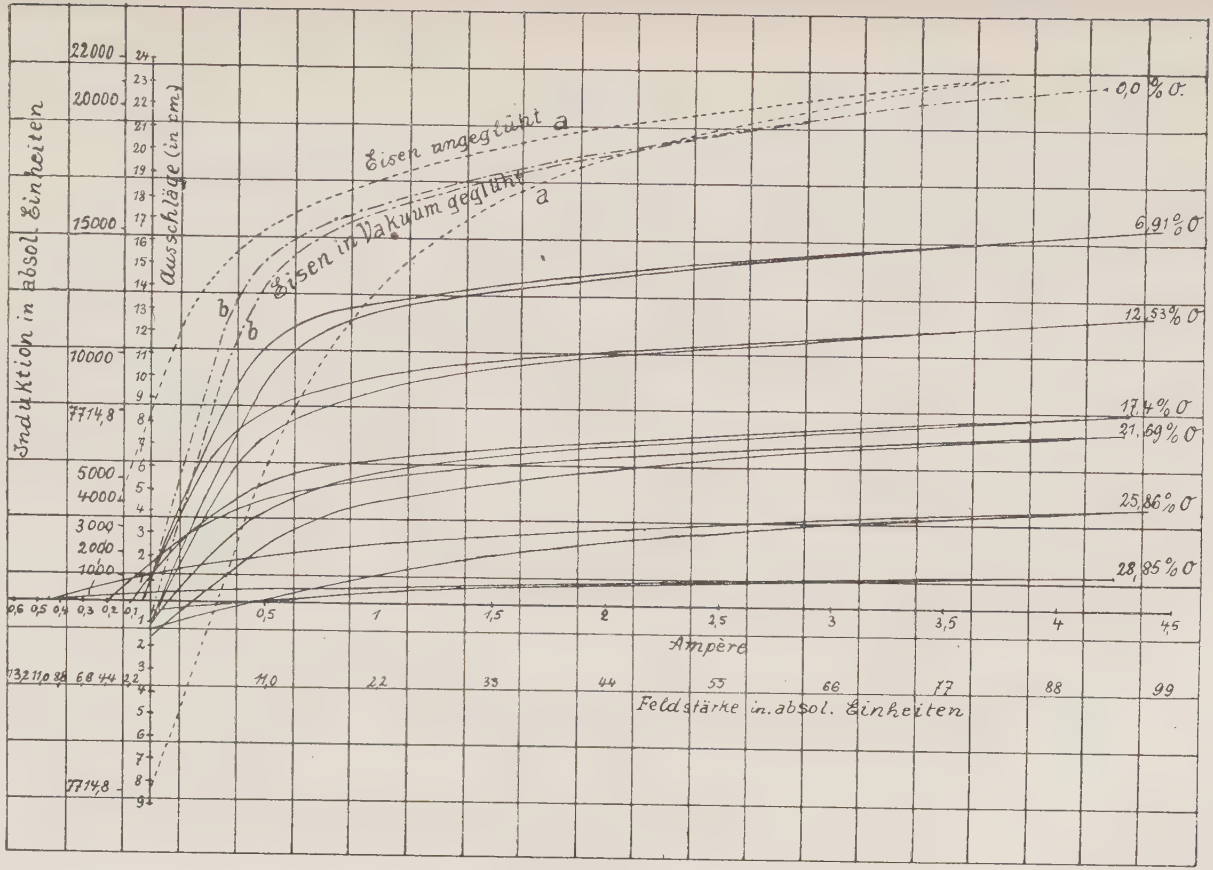

Induktion in absol. Einheiten
Ausschläge (in cm.)
Eisen ungeglüht a
Eisen im Vakuum geglüht a
b
b
0,0 % C.
6,91 % C
12,53 % C
17,4 % C
21,69 % C
25,86 % C
28,95 % C
Ampère
Feldstärke in absol. Einheiten

Fig. 8.

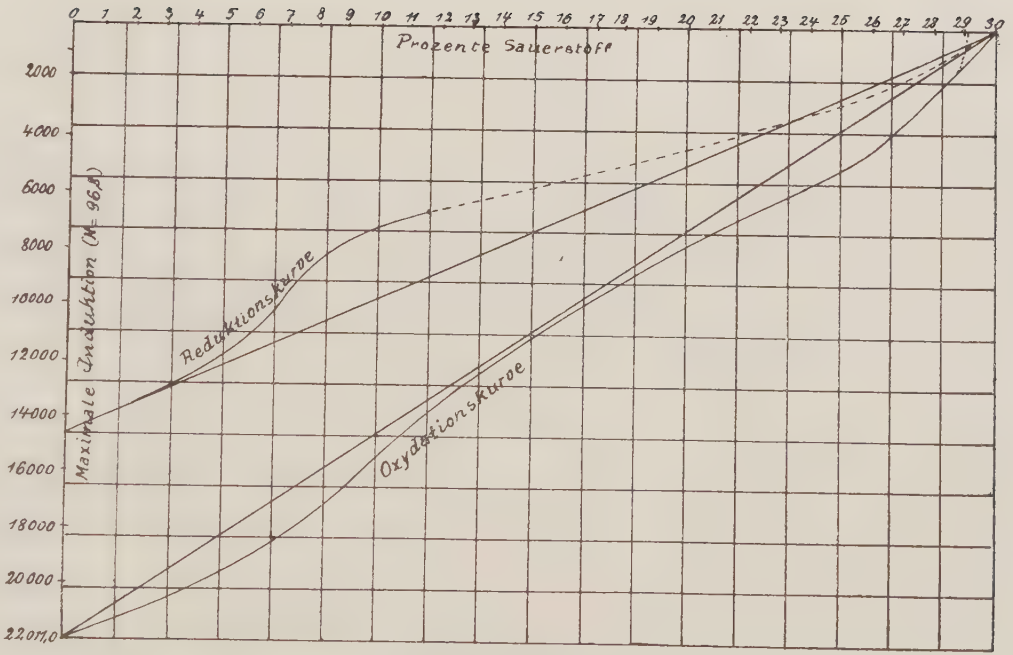

0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30
Prozente Sauerstoff
2000
4000
6000
8000
10000
12000
14000
16000
18000
20000
22011,0
Maximale Induktion (M= 96,8)
Reduktionskurve
Oxydationskurve

Fig. 9a.

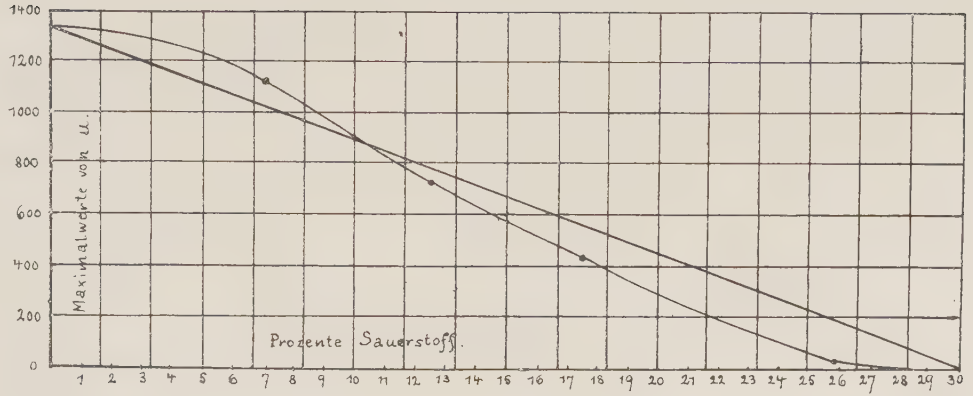

1400
1200
1000
800
600
400
200
0
Maximalwerte von u.
Prozente Sauerstoff.
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30

Fig. 9b.

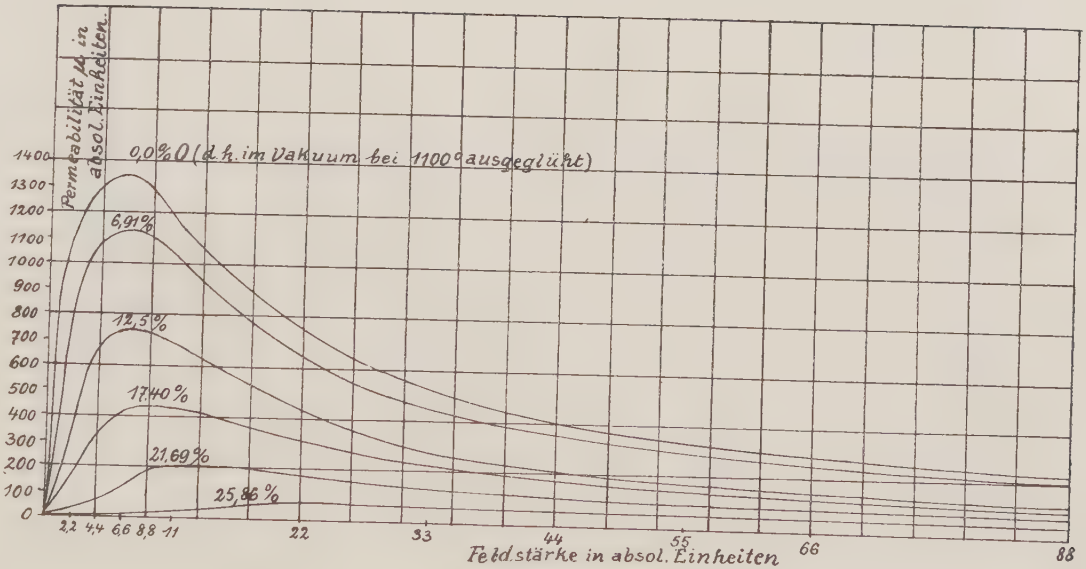

Permeabilität μ in absol. Einheiten.
0,0% Ω (d.h. im Vakuum bei 1100° ausgeglüht)
6,91%
12,5%
17,40%
21,69%
25,86%
1400
1300
1200
1100
1000
900
800
700
600
500
400
300
200
100
0
2,2
4,4
6,6
8,8
11
22
33
44
55
66
88
Feldstärke in absol. Einheiten

Fig. 9c.

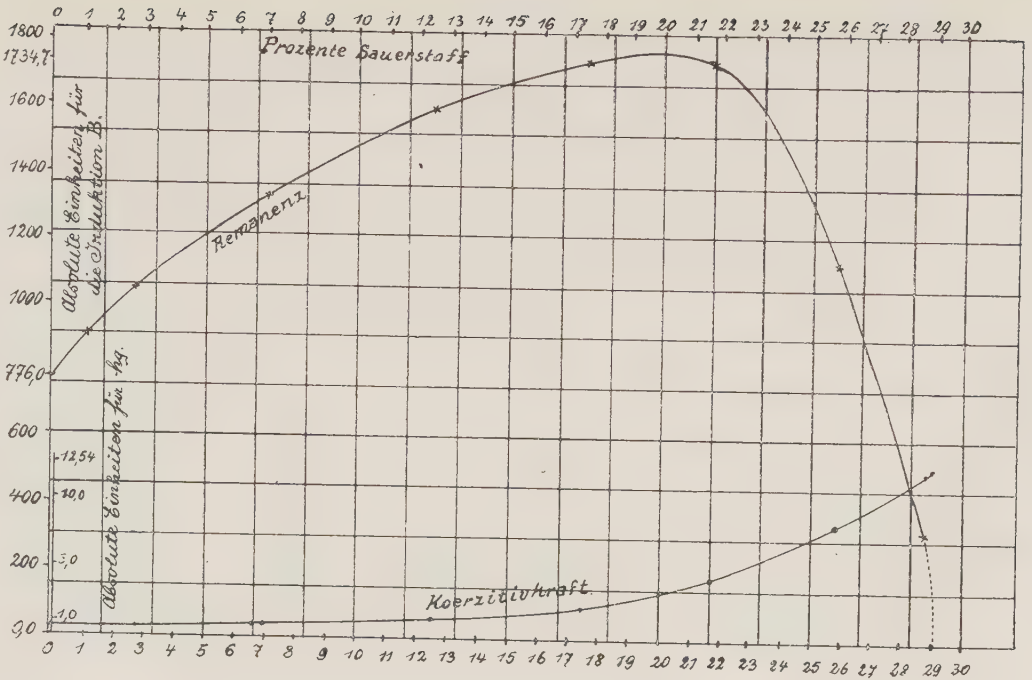

Prozente Sauerstoff
Remanenz
Koerzitivkraft
Absolute Einheiten für die Induktion B.
Absolute Einheiten für Hg.
1800
1734,7
1600
1400
1200
1000
776,0
600
400
200
90
12,54
10,0
5,0
1,0
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30

Fig. 10.

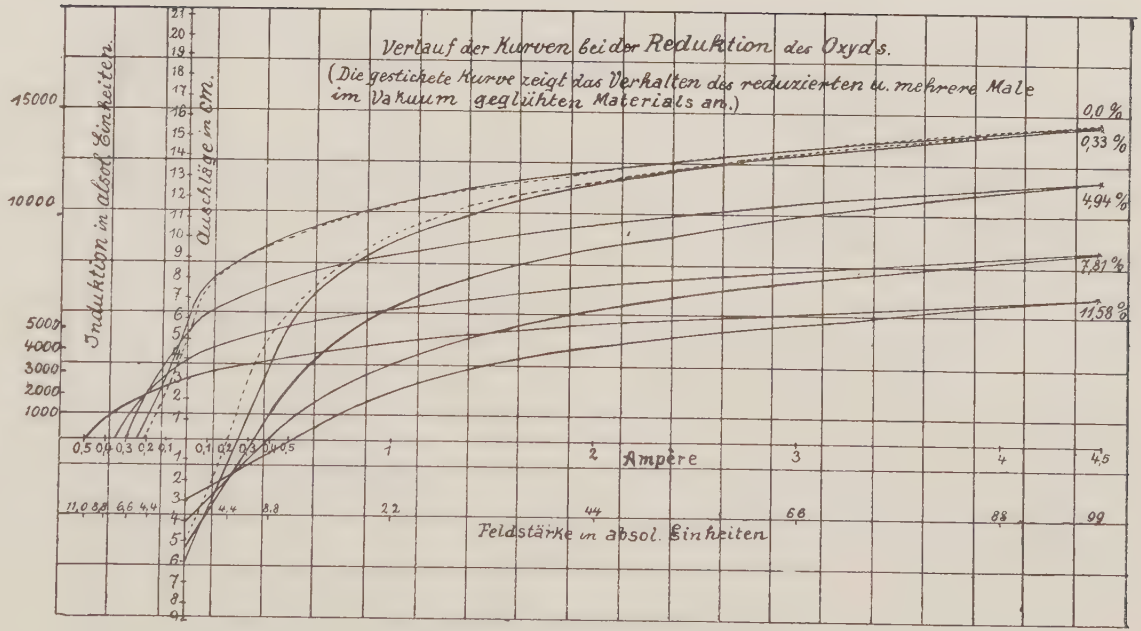

Verlauf der Kurven bei der Reduktion des Oxyds.
(Die gestichelte Kurve zeigt das Verhalten des reduzierten u. mehrere Male im Vakuum geglühten Materials an.)
Induktion in absol. Einheiten
Ausschläge in cm.
15000
10000
5000
4000
3000
2000
1000
0,0 %
0,33 %
4,94 %
7,81 %
11,58 %
0,5 0,4 0,3 0,2 0,1
0,1 0,2 0,3 0,4 0,5
1
2
Ampère
3
4
4,5
11,0 8,8 6,6 4,4
4,4 8,8
22
44
66
88
99
Feldstärke in absol. Einheiten

Fig. 11a.

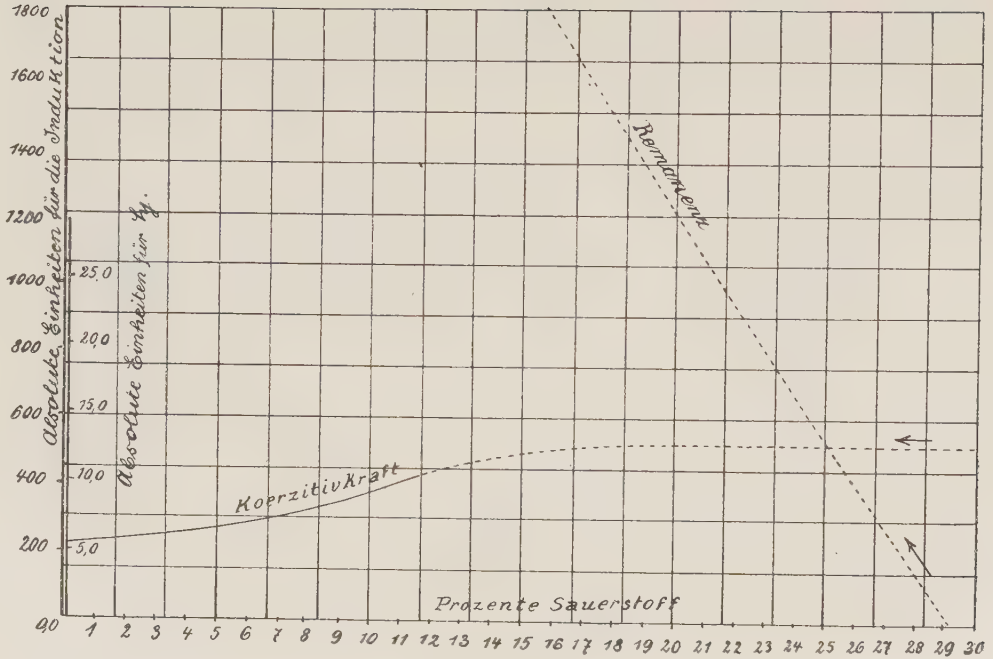

Absolute Einheiten für die Induktion
Absolute Einheiten für H.
Remanenz
Koerzitivkraft
Prozente Sauerstoff
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
400
200
0,0
25,0
20,0
15,0
10,0
5,0
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30

Fig. 11b.

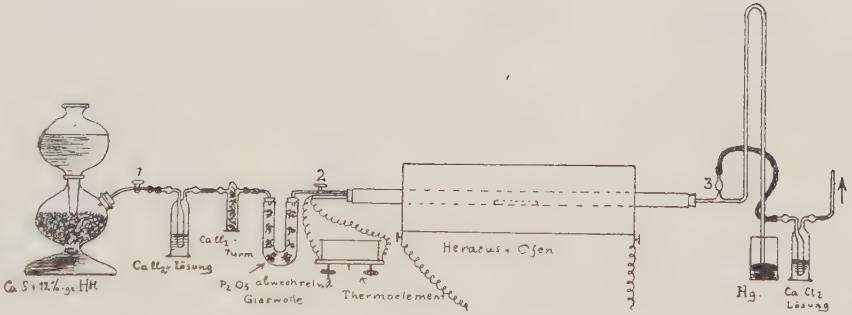

1
2
3
Ca S + 12% ige HH
Ca Cl2 Lösung
Ca Cl2 - Turm
P2 O5 abwechselnd Glaswolle
Thermoelement
Heracus - Ofen
Hg.
Ca Cl2 Lösung

Fig. 12.

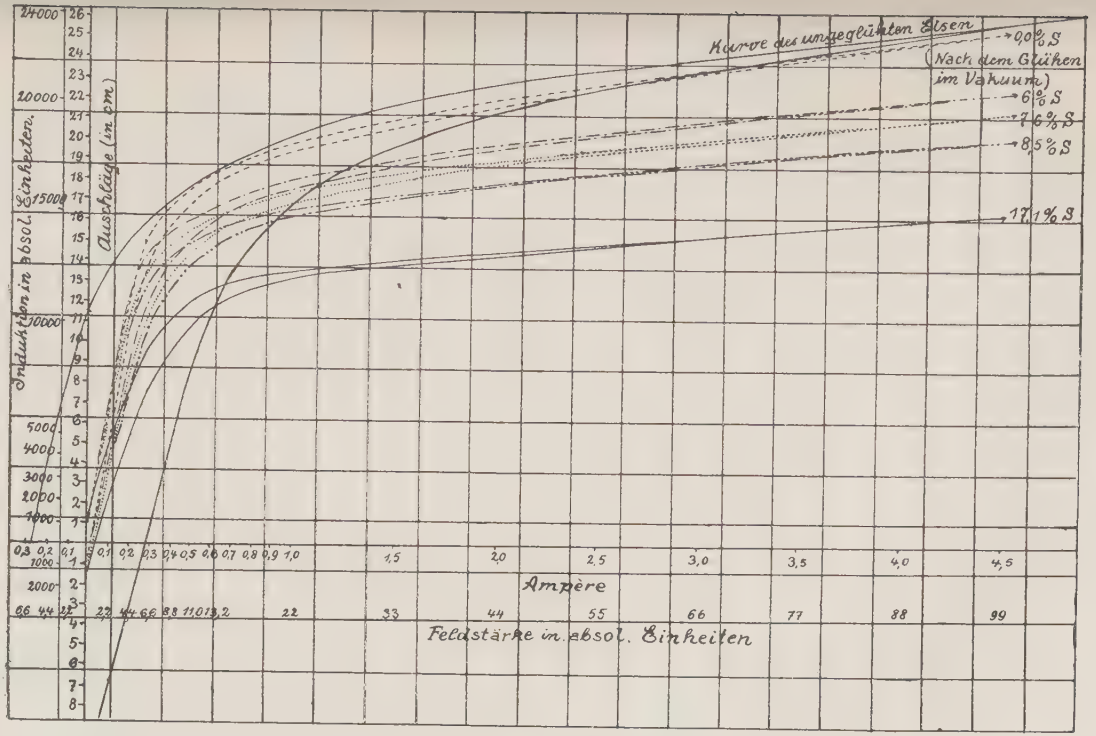

Induktion in absol. Einheiten.
Ausschläge (in cm)
Kurve des ungeglühten Eisen
0,0% S
(Nach dem Glühen im Vakuum)
6% S
7,6% S
8,5% S
17,1% S
Ampère
Feldstärke in absol. Einheiten

Fig. 13.

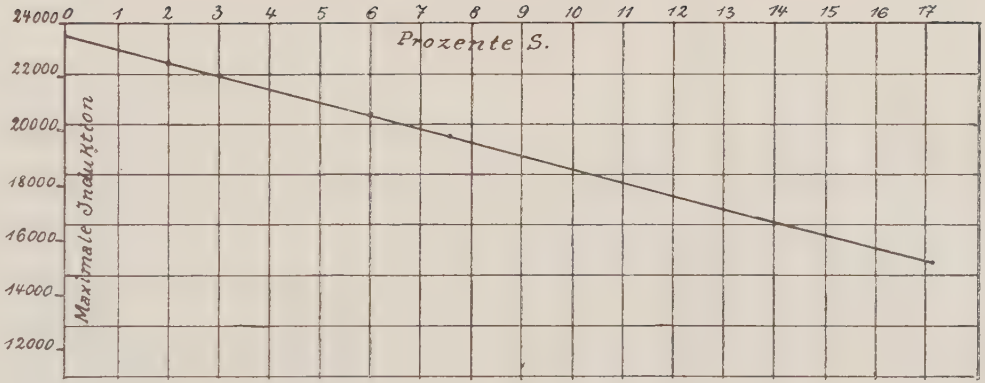


Fig. 14a.

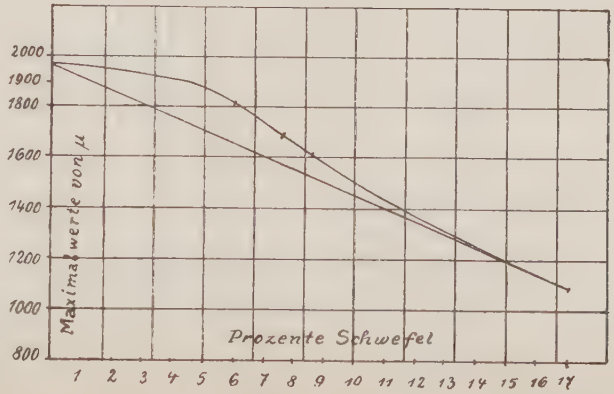


Fig. 14b.

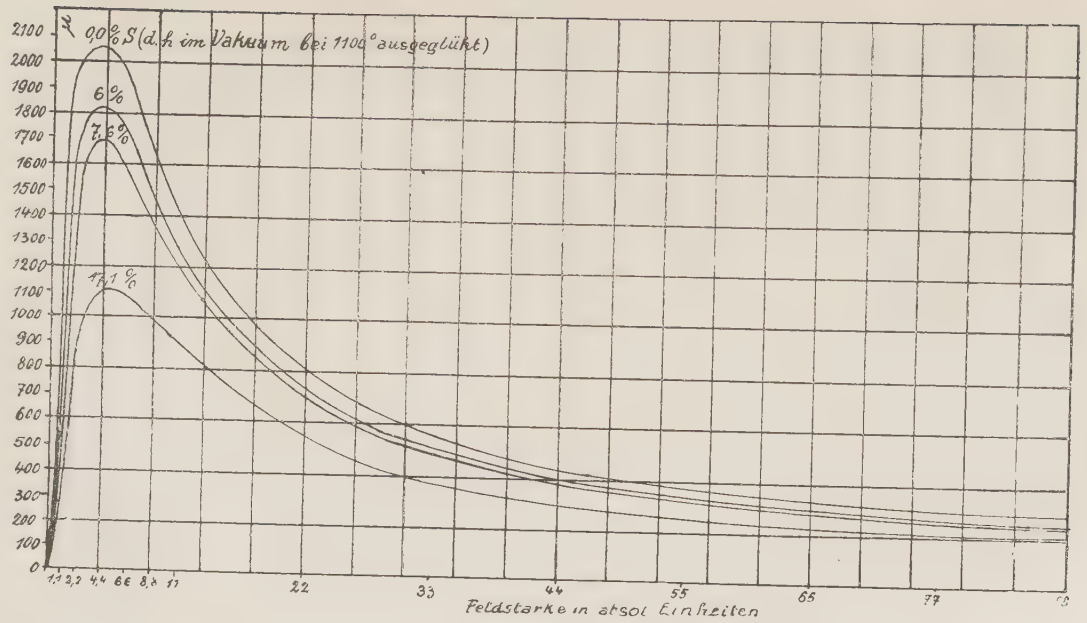

μ
0,0 % Si (d.h. im Vakuum bei 1100° ausgeglüht)
6 %
7,6 %
11,1 %
2100
2000
1900
1800
1700
1600
1500
1400
1300
1200
1100
1000
900
800
700
600
500
400
300
200
100
0
1,1 2,2 4,4 6,6 8,8 11
22
33
44
55
66
77
Feldstärke in absol. Einheiten

Fig. 14c.

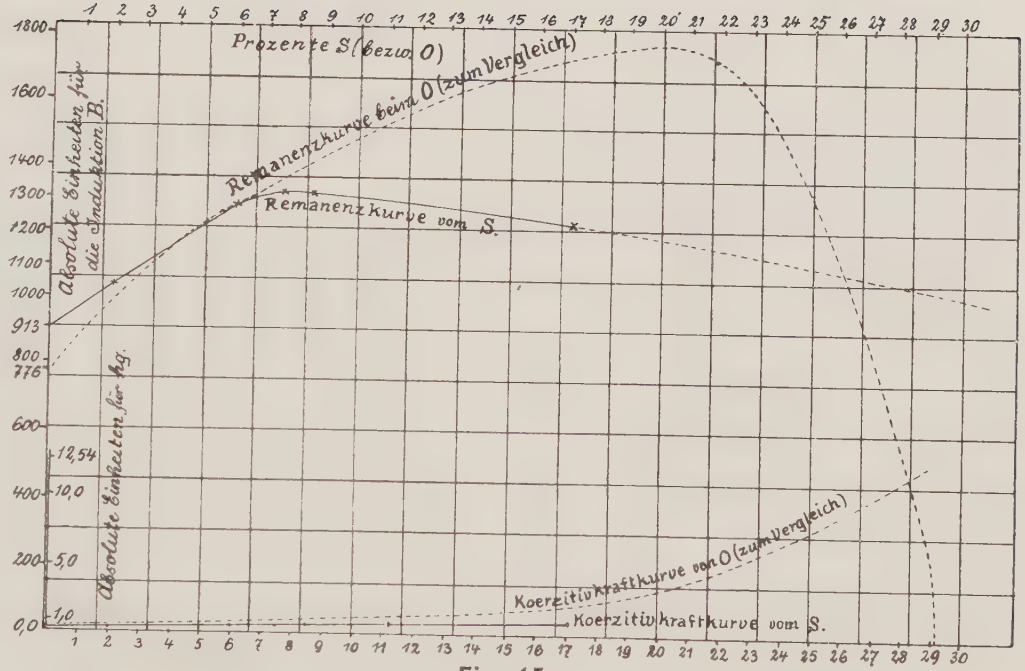

Prozente S (bezw. O)
Remanenzkurve beim O (zum Vergleich)
Remanenzkurve vom S.
Absolute Einheiten für die Induktion B.
Absolute Einheiten für Hg.
Koerzitivkraftkurve vom O (zum Vergleich)
Koerzitivkraftkurve vom S.
1800
1600
1400
1300
1200
1100
1000
913
800
776
600
400
200
0,0
12,54
10,0
5,0
1,0

Fig. 15.

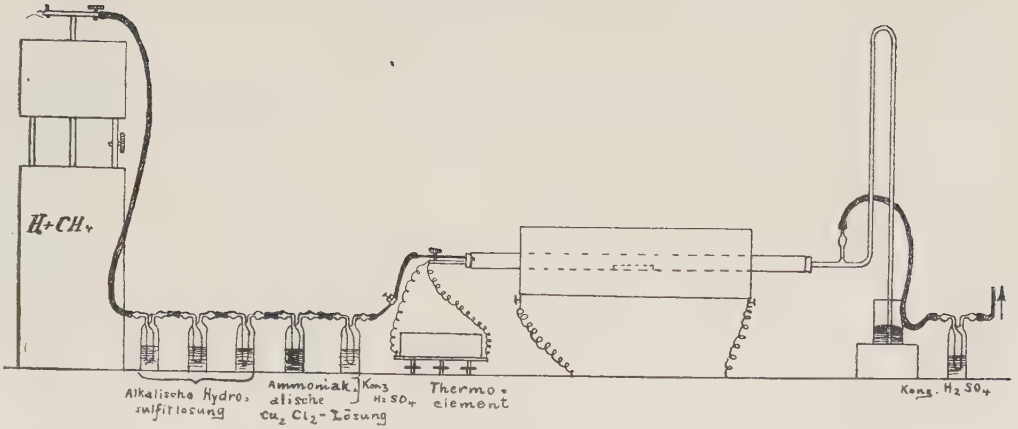

H+CH4
Alkalische Hydro-sulfitlosung
Ammoniakalische Cu2Cl2-Lösung
Kons H2SO4
Thermo-element
Kons. H2SO4

Fig. 16.

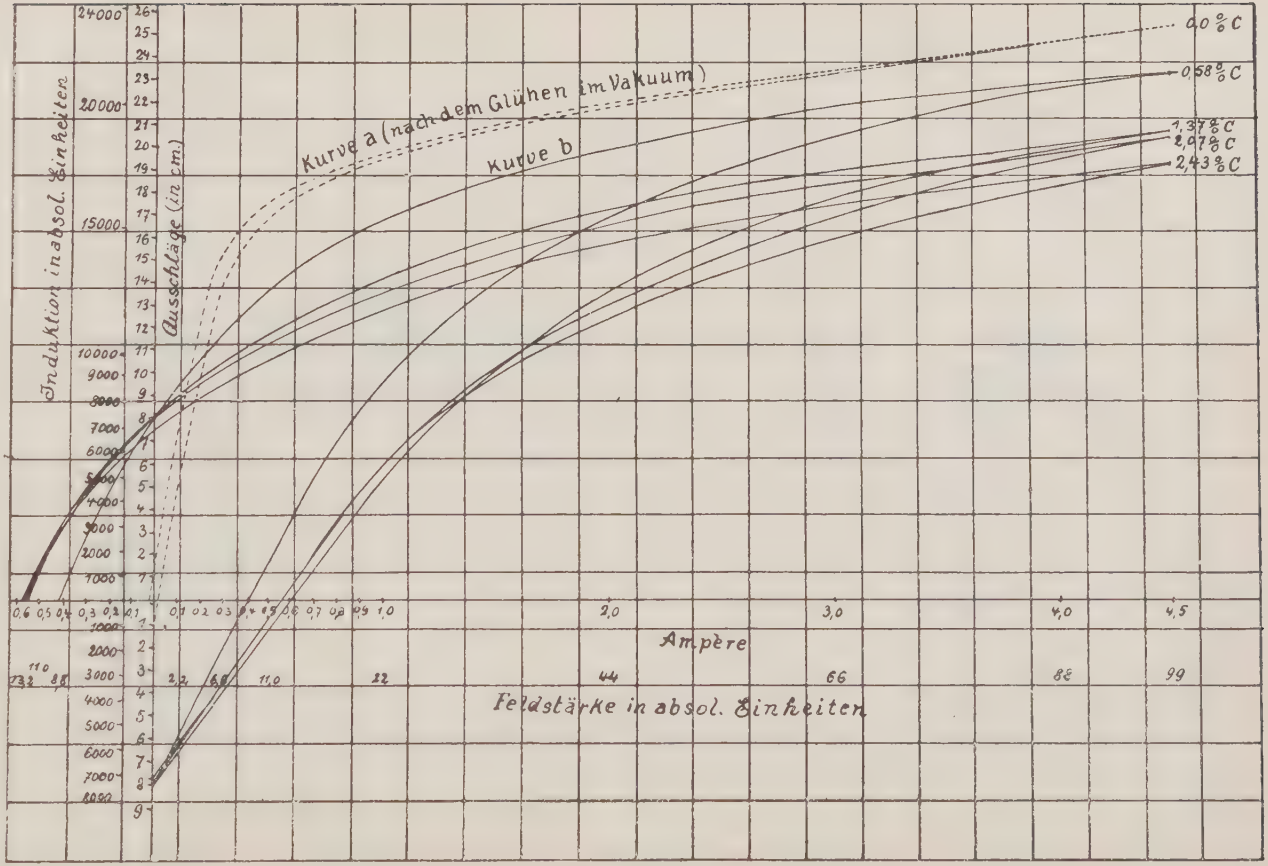

Induktion in absol. Einheiten
Ausschläge (in cm.)
Kurve a (nach dem Glühen im Vakuum)
Kurve b
0,0 % C
0,58 % C
1,37 % C
2,07 % C
2,43 % C
Ampère
Feldstärke in absol. Einheiten

Fig. 17.

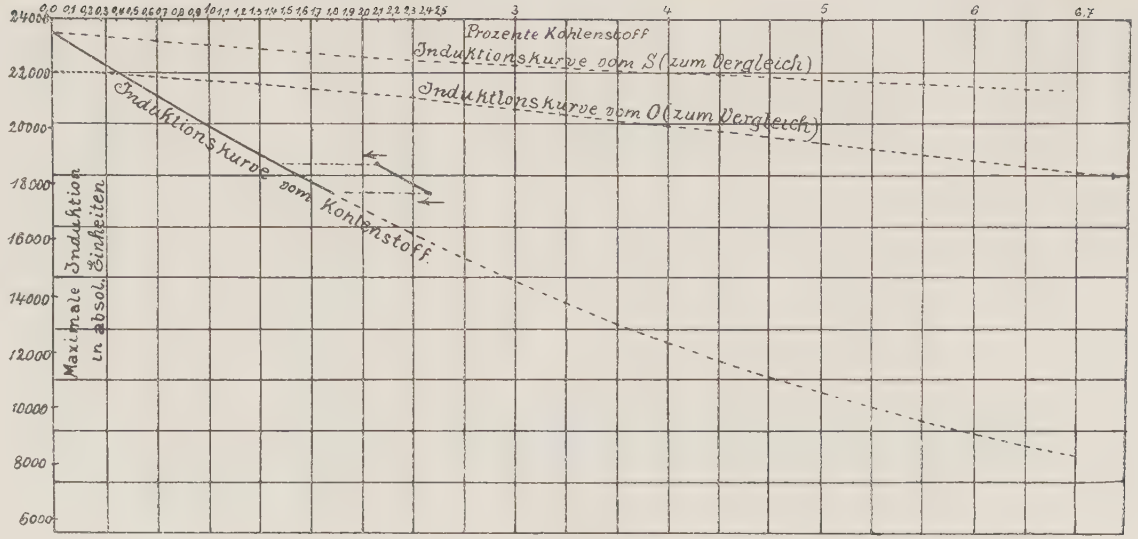

Prozente Kohlenstoff
Induktionskurve vom S (zum Vergleich)
Induktionskurve vom O (zum Vergleich)
Induktionskurve vom Kohlenstoff
Maximale Induktion in absol. Einheiten
24000
22000
20000
18000
16000
14000
12000
10000
8000
6000
3
4
5
6
6.7

Fig. 18a.

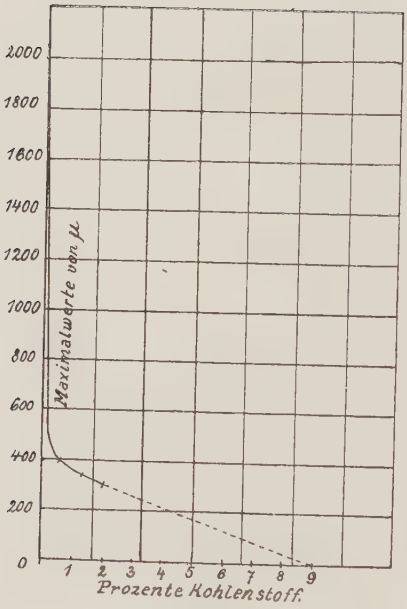

2000
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
400
200
0
Maximalwerte von μ
1
2
3
4
5
6
7
8
9
Prozente Kohlenstoff.

Fig. 18b.

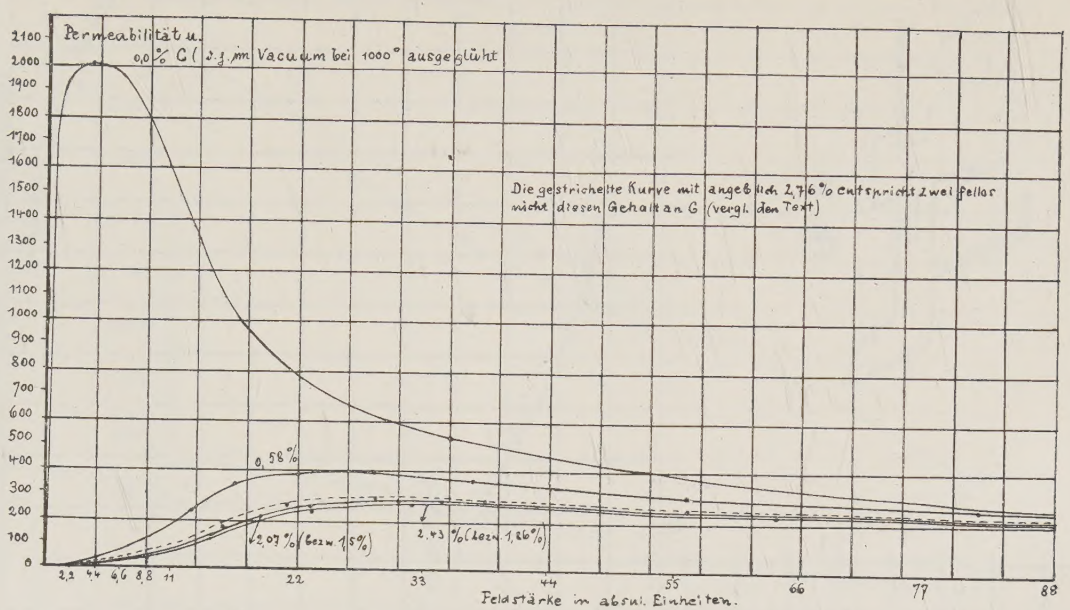
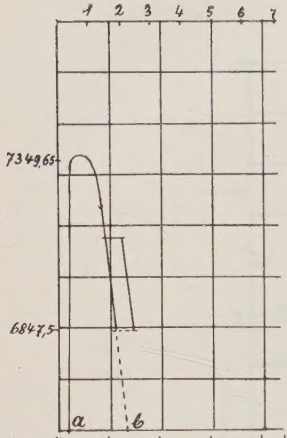

Permeabilität u.
0,0% C (2 h im Vacuum bei 1000° ausgeglüht
Die gestrichelte Kurve mit angeblich 2,76 % entspricht zweifellos nicht diesem Gehalt an C (vergl. den Text)
0,58 %
2,07 % (bezw. 1,5 %)
2,43 % (bezw. 1,86 %)
2100
2000
1900
1800
1700
1600
1500
1400
1300
1200
1100
1000
900
800
700
600
500
400
300
200
100
0
2,2 4,4 6,6 8,8 11 22 33 44 55 66 77 88
Feldstärke in absol. Einheiten.

Fig. 18c.


1 2 3 4 5 6 7
7349,65
6847,5
a
b

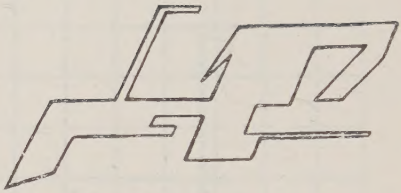


Fig. 20.

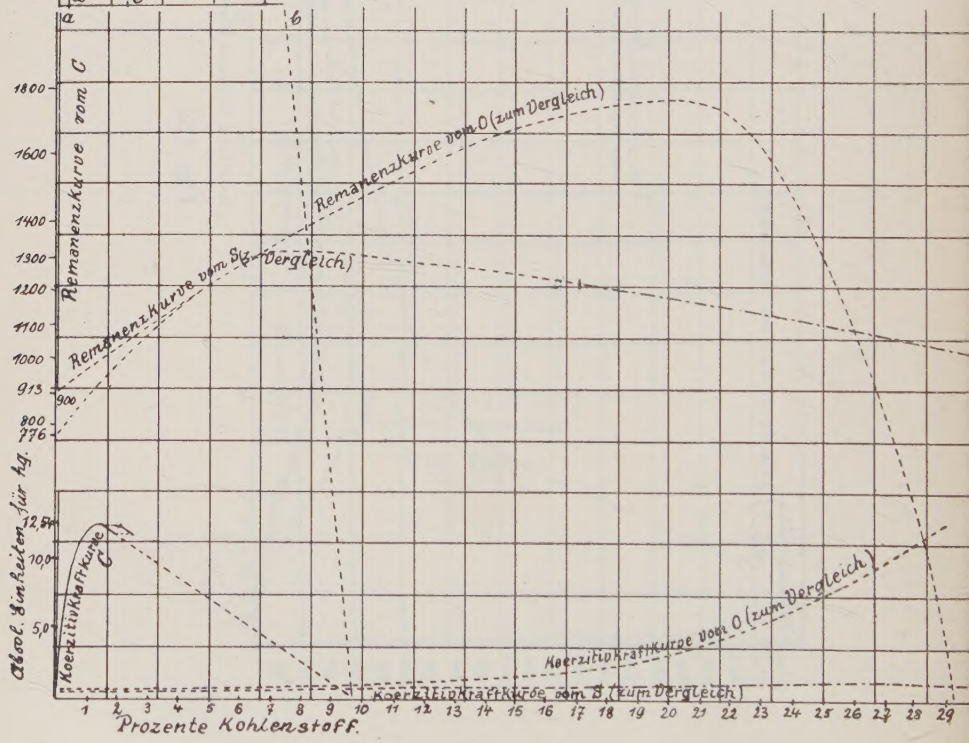

a
b
1800
1600
1400
1300
1200
1100
1000
913
900
800
776
Remanenzkurve vom C
Remanenzkurve vom O (zum Vergleich)
Remanenzkurve vom St. (zum Vergleich)
12,5
10,0
5,0
Koerzitivkraftkurve
C
Koerzitivkraftkurve vom O (zum Vergleich)
Koerzitivkraftkurve vom St. (zum Vergleich)
Absol. Einheiten für kg.
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29
Prozente Kohlenstoff.

Fig. 19.

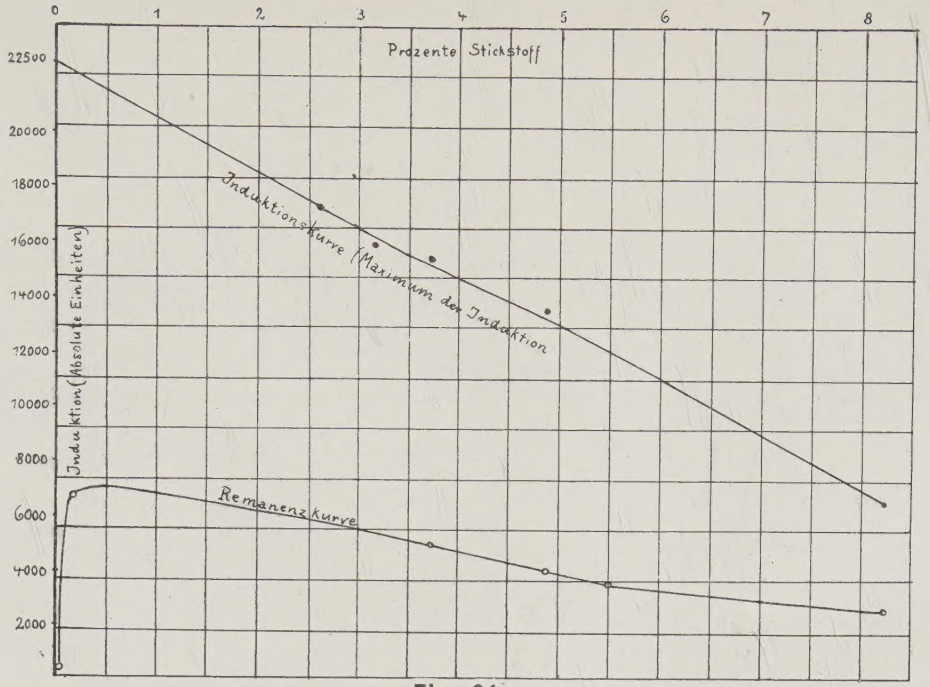

0
1
2
3
4
5
6
7
8
Prozente Stickstoff
22500
20000
18000
16000
14000
12000
10000
8000
6000
4000
2000
Induktion (Absolute Einheiten)
Induktionskurve (Maximum der Induktion
Remanenzkurve

Fig. 21.

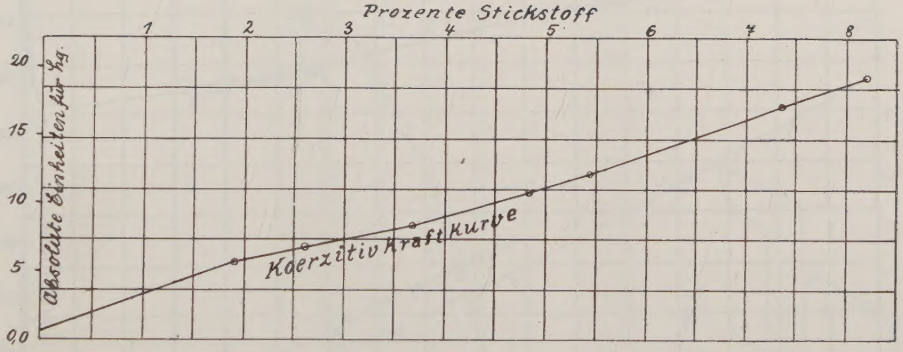

Prozente Stickstoff
1
2
3
4
5
6
7
8
20
15
10
5
0,0
Absolute Einheiten für kg.
Koerzitivkraftkurve

Fig. 22.